AB-INITIO-BERECHNUNG DER FEINSTRUKTUR VON MOLEKÜLEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Mathem.-Naturw. Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu
BONN

vorgelegt von

Bernd Heß

aus

Mogendorf

BONN 1981

1980

AB-INITIO-BERECHNUNG DER FEINSTRUKTUR VON MOLEKÜLEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Mathem.-Naturw. Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu
BONN

vorgelegt von

Bernd Heß

aus

Mogendorf

BONN 1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Angefertigt mit Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms Universität Bonn

Referent: Frau Prof. Dr. S.D. Peyerimhoff
Korreferent: Prof. Dr. R.J. Buenker

Tag der Promotion: 05.09.1980

Druck: Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Für meine Eltern

INHALT Seite I

SEITE

1 0. Einleitung

2 1. Der Spin-Hamiltonoperator
2 1.1 Berechnung der Feinstruktur bei Einelektronenatomen
5 1.2 Die Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen
8 1.3 Anwendung der Breit-Wechselwirkung

13 2. Die praktische Berechnung der Feinstruktur
13 2.1 Die Basisfunktionen
16 2.2 Störungstheorie zur Berechnung der Feinstruktur
18 2.3 Variationstheorie zur Berechnung der Feinstruktur

21 3. Anwendung der Gruppentheorie
24 3.1 Symmetrieeigenschaften des Spin-Hamiltonoperators
27 3.2 Kartesische Form der Tensoroperatoren
30 3.3 Das Wigner-Eckart-Theorem
31 3.4 Anwendung der Auswahlregeln
33 3.5 Auswahlregeln für C2v

37 4. Ein Computerprogramm zur Berechnung der Feinstruktur
38 4.1 Auswertung der Integrale
39 4.2 CI mit spinabhängigen Operatoren
40 4.2.1 Auswahl der Konfigurationen
42 4.2.2 Aufbau der Hamiltonmatrix
44 4.2.3 Berechnung der Eigenwerte

46 5. Anwendungen des Programms
46 5.1 Berechnung von Dublettaufspaltungen
50 5.2 Nullfeldaufspaltung des Grundzustandes von CH2

54 A1. Einzelheiten der MRD-CI-Rechnungen
57 A1.1 CH2
58 A1.2 H2S+,BO,NO,CH,CO+
59 A1.3 OH

60 A2. Tabellen der berechneten Dublett-Aufspaltungen

65 A3. Tabellen der Rechnungen an CH2

71 6. Literaturverzeichnis

EITE

6 Fig. 1.1
Wechselwirkung niedrigster Ordnung zwischen 2 Elektronen

26 Tab. 3.1
Tensoroperatoren 2.Stufe

29 Tab. 3.2
kartesische Form der Operatoren

35 Tab. 3.3
irreduzible Darstellungen der Operatoren in C2v-Symmetrie

36 Fig. 3.1
Schema der Hamiltonmatrix für Spin-Bahn-Wechselwirkung in C2v

57ff Tab. A1.1 - A1.3
Einzelheiten der MRD-CI-Rechnungen

61ff Tab.A2.1 - A2.6
berechnete Dublett-Aufspaltungen

65ff Tab.A3.1 - A3.7
Rechnungen an CH2

0. Einleitung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der ab-initio-Berechnung der Kopplung des magnetischen Moments eines Elektrons mit dem elektrischen Feld, das durch den Kern und die übrigen Elektronen hervorgerufen wird, (Spin-Bahn-Wechselwirkung), sowie der Dipolwechselwirkung der Spins untereinander (Spin-Spin-Wechselwirkung). Diese Effekte führen zu einer Aufspaltung von Niveaus gleicher Energie (Nullfeldaufspaltung) und zu elektronischen Übergängen, die ohne die Wechselwirkung symmetrieverboten sind (spinverbotene Übergänge).

Da im Konfigurationsraum gerechnet werden soll, ist die Aufstellung eines Hamiltonoperators notwendig. Dieser Hamiltonoperator wird im 1. Abschnitt diskutiert. In Abschnitt 2 werden praktische Verfahren zur Berechnung der Feinstruktur erläutert und deren Probleme diskutiert. Anschließend wird dargestellt, wie die Gruppentheorie benützt werden kann, um die Berechnung der Matrixelemente zu vereinfachen und übersichtlich zu gestalten. Im 4. Abschnitt wird ein Rechenprogramm für die ab-initio-Berechnung der Feinstruktur mittels eines CI-Verfahrens beschrieben, im 5. Abschnitt werden schließlich einige Ergebnisse der Anwendung des Programms vorgestellt.

1. Der Spin-Hamiltonoperator

1.1 Berechnung der Feinstruktur bei Einelektronenatomen

Im Zusammenhang mit der Feinstruktur von Molekül- und Atomspektren müssen drei verschiedene Ansätze diskutiert werden, die jeweils nach Art und Größenordnung verschiedene Effekte beschreiben.

Zunächst gibt es Wechselwirkungen, die auf das magnetische Moment der Elektronen zurückzuführen sind. Sie können mit Hilfe der Pauli-Gleichung [1] behandelt werden. Sie lautet für ein Teilchen mit Spin 1/2 [2]

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \psi_p}{\partial t} = \frac{1}{2m}\left(\vec{\sigma}\left[\vec{p}-\frac{e}{c}\vec{A}\right]\right)\left(\vec{\sigma}\left[\vec{p}-\frac{e}{c}\vec{A}\right]\right)\psi_p + eV\psi_p \qquad (1.1)$$

Die $\vec{\sigma}$ sind die Pauli'schen Spinmatrizen,

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad (1.2)$$

$\vec{p}$ ist der Impuls, $\vec{A} = (A_x, A_y, A_z)$ das Vektorpotential in Coulombeichung (das magnetische Feld ist $\vec{H} = \text{rot}\,\vec{A}$), V schließlich ist das skalare Potential (das elektrische Feld ist $\vec{E} = -\text{grad}\,V$). Die Wellenfunktion ψ_p hat 2 Komponenten entsprechend den 2 möglichen Einstellungen des Spins relativ zu einer willkürlich gewählten Quantisierungsachse.

Die Entdeckung des Spins geht auf Überlegungen von Condon (1921) und Pauli sowie auf experimentelle Arbeiten von Uhlenbeck und Goudsmith [3] zurück.

Ferner werden die Energieniveaus beeinflußt durch die

relativistische Variation der Masse des Elektrons mit der Geschwindigkeit. Diese Effekte können mit Hilfe einer relativistischen (lorentz-kovarianten) Wellengleichung behandelt werden. Eine solche Gleichung ist die Klein-Gordon-Gleichung. Sie lautet (in natürlichen Einheiten, $\hbar=c=1$)

$$(i\nabla_\mu - eA_\mu)(i\nabla_\mu - eA_\mu)\psi_{KG} = m^2\psi_{KG} \qquad (1.3)$$

Hier ist $\nabla_\mu = (-\frac{\partial}{\partial x}, -\frac{\partial}{\partial y}, -\frac{\partial}{\partial z}, \frac{\partial}{\partial t})$ der 4-dim. Gradient, $\vec{A} = (A_x, A_y, A_z, V)$ das 4-dim. Potential.

Diese Gleichung kann für Teilchen mit Spin 0, etwa π-Mesonen, verwendet werden. Sie liefert jedoch nicht die richtigen Feinstrukturniveaus des Wasserstoffatoms, da sie den Spin 1/2 des Elektrons nicht berücksichtigt.

Eine lorentz-kovariante Gleichung mit Berücksichtigung des Spins wurde von Dirac [4] für ein Teilchen mit Spin 1/2 aufgestellt. Sie kann auch als relativistische Verallgemeinerung der Pauli-Gleichung hergeleitet werden [2]. Die Dirac-Gleichung lautet in kovarianter Notation und natürlichen Einheiten

$$\gamma_\mu (i\nabla_\mu - eA_\mu)\psi_D = m\psi_D \qquad (1.4)$$

Die γ_μ sind 4x4-Matrizen, die die Relationen

$$\gamma_\mu\gamma_\nu + \gamma_\nu\gamma_\mu = \begin{cases} 0, & \text{falls } \mu \neq \nu \\ 2, & \text{falls } \mu = \nu = 4 \\ -2, & \text{falls } \mu = \nu = 1,2,3 \end{cases}$$

erfüllen müssen. Eine der möglichen Darstellungen für die γ-Matrizen, die sog. Standarddarstellung, ist

$$\gamma_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ -\sigma_i & 0 \end{pmatrix}, i = 1,2,3, \quad \gamma_4 = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \qquad (1.5)$$

Die einzelnen Untermatrizen sind zweidimensional, I bezeichnet die 2x2-Einheitsmatrix. Die Wellenfunktion ψ_D hat 4 Komponenten und läßt Zustände sowohl mit positiver als auch mit negativer Energie zu.

Für Größenordnungsbetrachtungen ist es praktisch, die Beiträge zur relativistischen Energie nach Potenzen von $\alpha := v_0/c = e^2/\hbar c$ zu ordnen. Hier ist v_0 die Geschwindigkeit des Elektrons in der kleinsten Bohr'schen Kreisbahn des Wasserstoffatoms. α wird Feinstrukturkonstante genannt. Im folgenden werden Größenordnungen relativ zur Energie des des Grundzustandes des Wasserstoffatoms, 1 Rydberg = $1/2\ \alpha^2\ mc^2$, angegeben. Sie können also als absolut angesehen werden, wenn die Energien in atomaren Einheiten gemessen werden.

Im nichtrelativistischen Grenzfall wird aus der Dirac-Gleichung die Pauli-Gleichung (1.1), die die relativistische Energie für wasserstoffähnliche Atome der Kernladung Z bis zur Größenordnung $O(Z\alpha^2)$ richtig wiedergibt. Durch Foldy-Wouthuysen-Transformation [5] der Dirac-Gleichung kann man zu einer Wellengleichung mit zweikomponentigen Funktionen gelangen, die die Energie zu jeder beliebigen Ordnung in $Z\alpha$ richtig wiedergibt [6] (S.944). Außer den Korrekturen durch die magnetischen Effekte erhält man durch Anwendung der Dirac-Gleichung eine absolute Verschiebung der Energieniveaus.

Der dritte Effekt, der Einfluß nimmt auf die Lage der Feinstrukturniveaus, ist die Kopplung des Elektrons mit dem von ihnen selbst erzeugten elektromagnetischen Feld. Diese Kopplung kann mit Hilfe der Quantenelektrodynamik berechnet werden. Sie führt zu den sogenannten Strahlungskorrekturen. Die Auswirkungen sind in niedrigster Ordnung die Lamb-Verschiebung sowie eine Abweichung des magnetischen Moments des Elektrons vom Wert der Dirac-Theorie. [7] Da diese

Korrekturen von der Größenordnung $O(Z^2 \alpha^3 \ln \alpha)$ sind und damit eine Größenordnung kleiner als die Effekte, die wir betrachten wollen [8] (S.104), werden wir sie nicht weiter diskutieren.

Die drei genannten Korrekturen der Schrödingergleichung beziehen sich auf ein Einelektronensystem. Die Situation in Atomen und Molekülen mit mehreren Elektronen ist schwieriger, da hier zusätzlich die Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Elektronen zu berücksichtigen sind. Eine lorenz-kovariante Theorie im Konfigurationsraum gibt es nicht, und die Berechnung mit der Breit-Gleichung sowie der Zweikomponenten-Näherung zur Breit-Gleichung [8] sind in ihrer Anwendung umstritten. Da in dieser Arbeit die Wechselwirkung zwischen den Elektronen von Molekülen mit einer Methode berechnet werden soll, die als ungerechtfertigt gilt, gleichwohl bei Atomen mit Erfolg angewendet wurde [9-12], müssen die mit dieser Wechselwirkung zusammenhängenden Fragen zunächst näher erörtert werden.

I.2 Die Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen

Um die Wechselwirkung zweier Elektronen zu berücksichtigen, muß man die Einflüsse des durch die Bewegung des ersten Elektrons erzeugten elektromagnetischen Feldes auf das zweite Elektron und umgekehrt berechnen. Wegen der endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes muß man ferner der Tatsache Rechnung tragen, daß die Wechselwirkung der beiden Elektronen nicht augenblicklich erfolgt, d.h. man muß für die Wechselwirkung die sog. Retardierung berücksichtigen. Die Aufgaben, die gelöst werden müssen, sind also

Bestimmung der Wechselwirkungen zwischen Materiefeld der Elekronen und dem Strahlungsfeld.

Berechnung der resultierenden Ausdrücke unter Berücksichtigung der magnetischen Effekte und der Retardierung

Da das Ergebnis in Form eines Hamiltonoperators ausgedrückt werden soll, ist eine Entwicklung der Wechselwirkung nach Potenzen von $(Z\alpha)$ und Abbruch der Reihe nach einem bestimmten Glied erforderlich:

Aufstellung eines Hamiltonoperators, der bis zur zweiten Ordnung in $(Z\alpha)$ korrekt ist.

Die einfachste Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen wird durch das Diagramm Fig. 1.1 wiedergegeben [2] (S.118 ff, S.128 ff) Alle anderen Diagramme haben ihren führenden Beitrag in höherer Ordnung als $(Z\alpha)^2$ und sollen daher nicht betrachtet werden.

Fig. 1.1

Es entspricht dem Austausch eines virtuellen Photons zwischen den beiden Elektronen, oder, anders ausgedrückt, der einmaligen Wechselwirkung des Potentials von Elektron 1 mit Elektron 2 ohne Aussendung von Strahlung. Dies entspricht der 1. Born'schen Näherung für die Wechselwirkung plus Retardierung plus magnetische Effekte. Vernachlässigt man zunächst die Retardierung, gelangt man zur Gaunt-Wechselwirkung [14]

$$H_G = -\frac{\alpha}{R}\,\vec{\alpha}_1\vec{\alpha}_2 \qquad (1.6)$$

Hier ist $R = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ der Abstand der beiden Elektronen, die $\vec{\alpha}_i$ sind die Dirac'schen Matrizen mit der Standarddarstellung

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \tag{1.7}$$

Der Einfluß der Retardierung ist von Breit [15] mit Hilfe des Korrespondenzprinzips und auch aus der Quantenelektrodynamik bestimmt worden zu

$$H_{ret} = \frac{\alpha}{2R}\left(\vec{\alpha}_1\vec{\alpha}_2 - \vec{\alpha}_1\frac{\vec{R}}{R}\vec{\alpha}_2\frac{\vec{R}}{R}\right) \tag{1.8}$$

Zusammen mit (1.6) ergibt sich so die Breit-Wechselwirkung:

$$H_{Br} = -\frac{\alpha}{2R}\left(\vec{\alpha}_1\vec{\alpha}_2 + \vec{\alpha}_1\frac{\vec{R}}{R}\vec{\alpha}_2\frac{\vec{R}}{R}\right) \tag{1.9}$$

Der Ansatz der 1.Born'schen Näherung ist von Møller zur Berechnung der Elektronenstreuung angewendet worden [13]. Bethe und Fermi [16] haben die Breit-Wechselwirkung wiederum aus der Møller'schen Wechselwirkung hergeleitet.

Die Breit-Wechselwirkung kann ebenso wie die Einteilchengleichungen für den nichtrelativistischen Grenzfall auf eine Form gebracht werden, die sie als Hamiltonoperator für eine Rechnung mit Zweierspinoren geeignet macht. Der Breit-Pauli-Hamiltonoperator für zwei Elektronen lautet, korrekt bis zur Ordnung $(Z\alpha^2)$ einschließlich, für den Fall ohne äußeres magnetisches Feld

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + H_3 + H_4 + H_5,$$

$$H_0 = \frac{1}{2m}\left(p_1^2 + p_2^2\right) - eV \tag{1.10}$$

kinetische Energie + Potential

$$H_2 = -\frac{1}{8(mc)^2}\,(p_1^4 + p_2^4) \qquad (1.11)$$

relativistische Korrektur zur kinetischen Energie

$$H_2 = \frac{-e^2}{2(mc)^2}\,\frac{1}{R}\,\left(\vec{p}_1\vec{p}_2 + \frac{\vec{R}\,(\vec{R}\vec{p}_1)\,\vec{p}_2}{R^2}\right) \qquad (1.12)$$

Retardierung

$$H_3 = \frac{ie\hbar}{(2mc)^2}\,(\vec{p}_1\vec{E}_1 + \vec{p}_2\vec{E}_2) \qquad (1.13)$$

Darwin-Term

$$H_4 = \frac{\mu}{mc}\left[(\vec{E}_1\times\vec{p}_1 + \frac{2e}{R^3}\,\vec{R}\times\vec{p}_2)\,\vec{s}_1 + (\vec{E}_2\times\vec{p}_2 + \frac{2e}{R^3}\,(-\vec{R})\times\vec{p}_1)\,\vec{s}_2\right] \qquad (1.14)$$

Spin-Bahn-Wechselwirkung

$$H_5 = 4\mu^2\left\{-\frac{8\pi}{3}(\vec{s}_1\vec{s}_2)\,\delta^{(3)}(R) + \frac{1}{R}(\vec{s}_1\vec{s}_2 - 3\vec{s}_1\frac{\vec{R}}{R}\vec{s}_2\frac{\vec{R}}{R})\right\} \qquad (1.15)$$

Spin-Spin-Wechselwirkung

Hier ist $\mu = e\hbar/2mc$ und $\vec{s} = 1/2\,\vec{\sigma}$. Diese Ausdrücke sind auch von Slater [17] aufgrund semiklassischer Argumente abgeleitet worden.

Eine entsprechende Aufspaltung der Gaunt-Wechselwirkung gibt dieselben spinabhängige Terme, aber andere H_2- und H_3-Terme. Für die Berechnung der Feinstruktur sind H_G und H_{Br} also äquivalent. Es zeigt sich ferner, daß die Beiträge von H_{ret} typischerweise um eine absolute Größenordnung kleiner sind als die Beiträge von H_G, so daß selbst für schwere Atome eine Verwendung von H_G gerechtfertigt werden kann [18].

1.3 Anwendung der Breit-Wechselwirkung

Der Operator (1.9) ist bis zur Größenordnung $(Z\alpha^2)$ korrekt. Trotzdem liefert er falsche Ergebnisse, wenn er als effektiver Hamiltonoperator angewendet wird [19,20]. Er darf nur in 1.Ordnung der Störungstheorie angewendet werden, eine Korrektur der Wellenfunktion ist nicht möglich [8] (S.173).

Aus dieser Tatsache wurde oft geschlossen, daß dies auch für die zweikomponentige Näherung zur Breit-Gleichung gilt. In der Tat ist die Berechnung der Feinstruktur von Helium mit einer zweikomponentigen Näherung zur Breit-Gleichung durchgeführt worden, die außer den Termen (1.10) - (1.15) einen weiteren Term proportional zu e^4 enthält [15]. Diese Näherung führte zu offensichtlich falschen Ergebnissen [19].

Der Grund dafür ist darin zu suchen, daß die Eigenfunktionen zur Breit-Gleichung Komponenten mit negativer Energie enthalten. Ein Variationsprinzip mit solchen Funktionen liefert keine stationären Lösungen, da bei einer langsamen Einschaltung der Coulombwechselwirkung ein Elektron einen Übergang aus einem Zustand beliebig negativer Energie in einen Zustand mit positiver Energie und umgekehrt machen kann.

Eine Reduktion der unmodifizierten Breit-Gleichung beseitigt diese Schwierigkeit nicht und muß daher zu falschen Ergebnissen führen, wenn die Energie in höherer als in erster Ordnung berechnet wird [20]. Der fragwürdige Term proportional zu e^4 enthält auch nicht die Planck'sche Konstante, was auf ein unphysikalisches Artefakt schließen läßt. Ein Weglassen dieses Terms führt zu richtigen Ergeb-

nissen für die Feinstrukturberechnung [19].

Der oben angegebenen Form der Breit-Pauli-gleichung liegt jedoch eine Näherung zur Breit-Gleichung zugrunde, in der alle Zustände mit negativer Energie ausprojeziert sind, die erwähnten Schwierigkeiten also nicht auftreten [8] (S.175). Brown und Ravenhall haben diese Näherung diskutiert [21] und nachgewiesen, daß sie bis auf $O(\alpha(Z\alpha)^2)$ mit der Breit-Wechselwirkung übereinstimmt. Die aus dieser Gleichung hervorgehende Zweikomponentennäherung (1.10) - (1.15) kann exakt behandelt werden [8] (S.178).

Die Situation bei einer Rechnung mit Viererspinoren bleibt unklar. Ein variationsmäßiges Verfahren müßte die Forderung erfüllen, daß Kopplungen von Zuständen positiver Energie mit Zuständen negativer Energie ausgeschlossen werden, d.h. der Hamiltonoperator Projektionsoperatoren im Sinne von [21] enthält.

W.Buchmüller hat aus der Quantenelektrodynamik ein Variationsverfahren abgeleitet, das auch auf gebundene Molekülzustände angewendet werden kann [22]. In diesem Verfahren werden alle Wechselwirkungen der gebundenen Zustände mit dem Strahlungsfeld vernachlässigt. Reale Übergänge zwischen Zuständen positiver und negativer Energie kommen also nicht vor, und die Berechnung einer stationären Lösung ist möglich. Die angegebene Gleichung entspricht einem relativistischen SCf-Verfahren mit der Gaunt-Wechselwirkung als Korrektur zur Coulombabstoßung. Aus der Diskussion dieser Gleichung in [22] geht hervor, daß selbst im Fall von Rechnungen mit Viererspinoren ein Einbeziehen der magnetischen Terme in das selbstkonsistente Verfahren gerechtfertigt werden kann. Genau dies hat Grant einige Jahre vorher in einem numerischen Verfahren getan [23].

Eine Reduktion der unmodifizierten Gaunt-Wechselwirkung

lieferт jedoch auch einen unphysikalischen Term proportional zu e^4, der allerdings nicht zur Feinstruktur beiträgt [15]. Daher bleibt das Verfahren problematisch, wenn die Kopplung von Zuständen positiver Energie mit solchen negativer Energie nicht ausgeschlossen wird.

Was den Breit-Pauli-Hamiltonoperator anbelangt, ist es nicht ohne weiteres klar, daß man einen Operator, der nur bis zur Ordnung $(Z\alpha^2)$ korrekt ist, durch die Anwendung als effektiver Hamiltonoperator zu höheren Ordnungen iterieren darf. Dieses Problem tritt auch beim Operator für die elektronische Coulombwechselwirkung auf [19]. Die Bindungsenergie ist für wasserstoffähnliche Atome schon in niedrigster Ordnung eine unendliche Potenzreihe in $(Z\alpha)^2$.

Diese Frage ist von Mittleman [24] diskutiert worden mit dem Ergebnis, daß die Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkung nur nachträglich gerechtfertigt werden kann durch die Skalierung der Einheiten, also dann gerechtfertigt ist, wenn in der Quantenelektrodynamik die Längen in Bohr'schen Einheiten gemessen werden.

Die elektrostatische Wechselwirkung hat insofern eine Sonderstellung, als sie die exakte Wechselwirkung der Elektronen durch Vermittlung longitudinaler Wellen des Strahlungsfeldes darstellt und somit eine physikalisch klar definierte Situation exakt - d.h. bis zu unendlicher Ordnung - berechnet. Dies ist bei den Feinstrukturoperatoren nicht der Fall, da sie einen nur über die Größe eines Parameters der Störungstheorie definierten Teil der transversalen Wechselwirkungen berücksichtigen. Die Wechselwirkungen entsprechen jedoch klaren (klassischen) physikalischen Vorstellungen, z.B. der Wechselwirkung zweier magnetischer Dipole in (1.15).

Man kann das Vorgehen jedoch so rechtfertigen, daß man

den Standpunkt der Variationstheorie einnimmt, daß nämlich die Iteration zu höheren Ordnungen lediglich durch die Auswahl der optimalen Wellenfunktion aus einem gegebenen Raum von Testfunktionen bedingt ist. Ermittelt man die optimale Funktion durch Raten und berechnet den Erwartungswert, wird der Operator genau entsprechend seiner Ordnung angewendet. Anders ausgedrückt, die Hamiltonmatrix in einer beliebigen Basis unterscheidet sich nur durch eine unitäre Transformation von der Matrix in der Basis, in der der Operator diagonal ist. Genau diese unitäre Transformation wird in dem Variationsverfahren gesucht, und auf die transformierte Funktion wirkt der Hamiltonoperator entsprechend seiner Ordnung in der Störentwicklung der Quantenelektrodynamik. Dasselbe gilt für die Störungstheorie, wenn die Wellenfunktionen der verschiedenen Ordnungen als bekannt angenommen werden.

Dies heißt aber, daß die Störentwicklung des Operators und die Störentwicklung der Wellenfunktion bei der Berechnung eines bestimmten Gliedes der ersteren als unabhängig angesehen werden.

Da die unphysikalischen Terme, die in der Vergangenheit die Schwierigkeiten verursacht haben, nicht mehr in den Ausdrücken (1.10) - (1.15) enthalten sind, können die spinabhängigen Operatoren (1.14) und (1.15) zusammen mit (1.10) in einem Konfigurationswechselwirkungsverfahren zur Berechnung der Feinstruktur verwendet werden.

2. Die praktische Berechnung der Feinstruktur

Bei der Berechnung der Energien und Wellenfunktionen für mehratomige Moleküle ist man auf Näherungsverfahren angewiesen, da die Schrödingergleichung - auch in der elektrostatischen Näherung - nicht mehr exakt lösbar ist. Die Einflüsse der sich bewegenden Kerne in den Molekülen vernachlässigt man zunächst, indem man die Born-Oppenheimer-Näherung anwendet [25] und Operatoren benutzt, die nur von den elektronischen Koordinaten explizit abhängen.

Solche Operatoren sind die im 1.Abschnitt diskutierten, die für mehrere Elektronen so verallgemeinert werden, daß die Einteilchenwechselwirkungen über alle Elektronen und die Zweiteilchenwechselwirkungen über alle Elektronenpaare summiert werden. Man berechnet dann Matrixelemente der Form $< U \mid H \mid V >$, wobei die spitze Klammer Integration über die elektronischen Koordinaten bedeutet. Die Art der Wellenfunktionen U und V, des Operators H und die weitere Bearbeitung der Matrixelemente bestimmen das Wesen der angewandten Näherung.

2.1 Die Basisfunktionen

Bei der Berechnung der Feinstruktur wird in dieser Arbeit davon Gebrauch gemacht, daß die zusätzlichen Operatoren eine Korrektur zur elektrostatischen Näherung darstellen. Diese Anschauung ist vergleichbar mit dem Ansatz einer SCF-Wellenfunktion als Ausgangspunkt für die Berechnung der Korrelation durch ein Konfigurationswechselwirkungsverfahren (CI) [26]. Es ist zweckmäßig, zunächst die Basisfunktionen zu diskutieren, die für die elektrostatische Näherung verwendet werden.

Allgemein wird für große Moleküle eine Entwicklung der Wellenfunktion in Atomorbitale angewendet (LCAO-Ansatz). Die Lösung der Differentialgleichungen, die die ursprüngliche Formulierung des Problems darstellen, ist dann durch Matrizenmanipulation möglich. Eine mögliche Wahl sind dabei Gaußfunktionen der Form A $\exp(-\zeta[\vec{R}-\vec{R}_0]^2)$, die an den Kernpositionen $\vec{R}_0$ der Atome zentriert sind [27]. Für die Vielteilchenfunktion werden Produkte von Einteilchenfunktionen angesetzt. Zu jedem räumlichen Orbital gehören zwei Spineinstellungen bezügliche einer beliebig, aber fest zu wählenden Quantisierungsachse. Solche Funktionen nennt man Spinorbitale. Da die Vielteilchenfunktion antisymmetrisch bezüglich Teilchenvertauschung sein soll, kann etwa eine Determinante von Spinorbitalen (Slaterdeterminante) verwendet werden.

Zur Berechnung der Energie und der Wellenfunktion eines Mehrteilchensystems werden meist variationstheoretische Verfahren verwendet [28]. Ein Variationsverfahren, das die Spinorbitale einer Slaterdeterminante als Linearkombination von atomaren Spinorbitalen optimiert, definiert die SCF-Näherung. Diese Näherung entspricht dem Ansatz, daß auf das Elektron ein mittleres elektrostatisches Potential der übrigen Elektronen wirkt. Abgesehen von der Entwicklung in Einteilchenfunktionen, entspricht sie dem Hartree-Fock-Verfahren. Für offenschalige Systeme kann hier etwa das Roothaan-Verfahren [29] angewendet werden.

Da die SCF-Näherung die elektrostatische Wechselwirkung nur annähernd beschreibt, ist es erforderlich, den Raum der Testfunktionen für das Variationsverfahren zu erweitern. Setzt man als Testfunktion für eine Variation eine Linearkombination von Slaterdeterminanten an, gelangt man zum CI-Verfahren. Das CI-Verfahren ist ein lineares Verfahren und führt daher auf ein Eigenwertproblem, das in einer

Matrixdarstellung gelöst wird. Es wird für die Berechnung der Korrelation mit großem Erfolg angewandt [30]. Im folgenden soll ein Spaltenvektor c_i die Koeffizienten bezüglich einer festen Basis $\Psi_i^{(0)}$,i=1..N bedeuten. Das Eigenwertproblem lautet dann

$$\sum (H_{ij} - E\,\delta_{ij})c_i = 0 \qquad (2.1)$$

wobei $H_{ij} = \int \Psi_i^{(0)*} H \Psi_j^{(0)} d\tau$ die Hamiltonmatrix in der Basis der $\Psi_i^{(0)}$ ist.

Für das CI-Verfahren ist es zweckmäßig, die verwendeten Basisfunktionen der Spin- und Raumsymmetrie anzugleichen. Zum ersten bedeutet dies, daß die Basisfunktionen Eigenfunktionen zum s^2-Operator sind, zum zweiten, daß sie sich nach einer der irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe des Moleküls transformieren. Eine solche Funktion, im folgenden SAF (symmetrieadaptierte Funktion) genannt, ist eine Linearkombination von Slaterdeterminanten mit festen Symmetriekoeffizienten.

Eines der CI-Verfahren, das mit großem Erfolg für die Berechnung der Korrelation verwendet wurde, ist das Verfahren von Buenker und Peyerimhoff [31-35]. Es wird in der Literatur mit dem Namen MRD-CI (multi-reference double excitation configurational interaction) bezeichnet. Die Symmetriekoeffizienten für den Spin werden hier durch Diagonalisierung der s^2-Matrix berechnet. Die SAF's werden aus den Konfigurationen aufgebaut, die durch Einfach- und Doppelanregung bezüglich einer Menge von Referenzkonfigurationen entstehen.

Auf diese Weise wird eine sehr große Zahl von Basisfunktionen erzeugt (größenordnungsmäßig 100000). Das ist nötig, weil die CI-Entwicklungen im allgemeinen schlecht konvergieren. Um das Problem jedoch handhaben zu können, werden

einige tausend Konfigurationen ausgewählt, für die die Hamiltonmatrix aufgebaut und diagonalisiert wird [33,34]. Man ermittelt dann Eigenwerte und Eigenfunktionen für den Raum der selektierten Funktionen. Mittels eines Extrapolationsverfahrens kann der Einfluß der nicht selektierten Funktionen sehr zuverlässig bestimmt werden [35].

Für die Berechnung der Spineffekte soll ebenfalls eine Basis von SAF's gewählt werden, da diese Wahl es gestattet, die weiter unten diskutierten Symmetrieeigenschaften des Spin-Hamiltonoperators auszunutzen. Da die Basisfunktionen separat nach der Quantenzahl des Gesamtspins und nach der Quantenzahl des Bahndrehimpulses (durch die irreduzible Darstellung der Punktgruppe) klassifiziert werden, handelt es sich um LS-Funktionen im weiteren Sinn. Es stehen nunmehr zwei Verfahren zur praktischen Berechnung zur Diskussion.

2.2 Störungstheorie zur Berechnung der Feinstruktur

Da die Spin-Wechselwirkung zwei Größenordnungen in kleiner ist als die elektrostatische Wechselwirkung, kann man Energie und Wellenfunktion, die nach einem der genannten Verfahren berechnet wurden, als Ausgangspunkt für eine Störungsrechnung benutzen. Eine Energiekorrektur erster Ordnung ist nur bei räumlich entarteten Zuständen von null verschieden. Die Berechnung der Spin-Bahn-Aufspaltung ist für $^2\Pi$ -Zustände erfolgreich durchgeführt worden [36-41]. Im Abschnitt 5 werden bei der Berechnung von solchen Zuständen die Störenergien 1.Ordnung zwischen SCF- und CI-Wellenfunktionen zum Vergleich mit angegeben.

Mittels Störungstheorie 2.Ordnung sind Energie und Wellenfunktionen für Triplettzustände verschiedener Moleküle berechnet worden [42-49]. Die Energiekorrektur mittels

Störungstheorie 2. Ordnung geschieht mit der Aufspaltung

$$H = H_{es} + H_{sp} .$$

H_{es} ist der elektrostatische Hamiltonoperator (1.10), H_{sp} der spinabhängige Teil. Die Energiekorrektur für das m-te Niveau eines Triplettzustandes etwa ergibt sich zu

$$E_m = \sum_S \sum_{n_s, m_s} \frac{\langle {}^{S,m_s}\psi_{n_s} | H_{sp} | {}^{3,m}\psi \rangle^2}{E({}^3\psi) - E({}^S\psi_{n_s})} \qquad (2.2)$$

wobei über alle n_s Zustände und m_s Spineinstellungen einer Multiplizität S, sowie über alle Multiplizitäten summiert werden muß. Die korrigierte Wellenfunktion ist gegeben durch

$$\psi = {}^{3,m}\psi + \sum_S \sum_{n_s, m_s} \frac{\langle {}^{S,m_s}\psi_{n_s} | H_{sp} | {}^{3,m}\psi \rangle}{E({}^3\psi) - E({}^S\psi_{n_s})} \qquad (2.3)$$

Die Schwierigkeiten sind bestimmt durch den Energienenner, der die Energien der mit H_{es} berechneten Wellenfunktionen enthält. Er erfordert eine sehr gute berechnete Energie, um eine richtige Auswertung der Ausdrücke (2.1) und (2.2) zu gewährleisten. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde gelegentlich auf eine ab-initio-Berechnung verzichtet und die experimentelle Energie eingesetzt [45], die allerdings nicht immer bekannt ist. Anders ausgedrückt, es erscheint problematisch, eine Störungstheorie anzusetzen, in der der ungestörte Operator, in diesem Falle H_{es}, schon nicht exakt lösbar ist. Eine weitere Schwierigkeit ist die Summe über alle Molekülzustände in (2.1) und (2.2). Da natürlich nicht alle Zustände berechnet werden können, ist ein Abbruch der Summe erforderlich; trotzdem scheint es möglich zu sein, die Summe zu guter Konvergenz zu bringen [46].

Ein Nachteil der Störungstheorie ist die Forderung, möglichst viele Molekülzustände möglichst gut zu berechnen. Praktischer ist ein Verfahren, das das den Einfluß des gesamten Funktionenraumes, den man berücksichtigen will, auf einmal berechnet.

2.3 Variationstheorie zur Berechnung der Feinstruktur

Ein solches Verfahren ist das CI-Verfahren. Auch hier kann von der Tatsache Gebrauch gemacht werden, daß H_{es} eine gute Näherung zum vollständigen Hamiltonoperator ist. In dem Verfahren, das in Abschnitt 3 vorgeschlagen wird, geschieht dies durch die Wahl der Basisfunktion für die Aufstellung der Hamiltonmatrix für $H = H_{es} + H_{sp}$. In der 1.Zeile wird eine Wellenfunktion als Basis genommen, die in sehr guter Näherung die zu störende Wellenfunktion darstellt: die Wellenfunktion der CI-Rechnung mit H_{es}. Die Diagonalenergien für das erste Multiplett sind also die CI-Energien für den betreffenden Zustand, die für alle m_s-Werte gleich sind (H_{es} enthält keine spinabhängigen Terme). Dazu kommt der Beitrag evtl. vorhandener totalsymmetrischer spinabhängiger Operatoren für jede Multiplettkomponente.

Die Matrixelemente von H_{sp} werden dann zwischen ausgewählten Konfigurationen von anderen Symmetrien und der gesamten Wellenfunktion des zu störenden Zustands berechnet. Außerdem werden die Matrixelemente von H_{es} eingesetzt, wo sie nicht aus Symmetriegründen verschwinden. Eine schematische Darstellung der resultierenden Matrix für Spin-Bahn-Kopplung ist in Figur 3.1 am Ende von Abschnitt 3 gegeben.

Es gibt weitere Möglichkeiten, Näherungen durch die Berechnung der Eigenwerte einer speziell aufgebauten Matrix

zu definieren. Man kann auf die Einsetzung der Außerdiagonalelemente der elektrostatischen Wechselwirkung verzichten und nur die Diagonale von H_{es} in die Berechnung miteinbeziehen. Dies bedeutet eine Näherung für die Spin-Wechselwirkung mit einzelnen SAF's als Basisfunktionen unter Vernachlässigung der Korrelation.

Ein weiteres Verfahren wird durch eine andere Parametrisierung des Eigenwertproblems nahegelegt [50,51]. Teilt man die Basisfunktionen willkürlich in zwei Klassen auf, kann man das Eigenwertproblem folgendermaßen umformulieren:

$$\sum_n^A \left(U^A_{mn} - E\,\delta_{mn} \right) c_n = 0 \qquad (m \text{ in } A)$$

$$c_m = \sum_n^B \frac{U_{mn}}{E - H_{mm}}\, c_n \qquad (m \text{ in } B) \qquad (2.4)$$

mit

$$U^A_{mn} = H_{mn} + \sum_\alpha^B \frac{H'_{m\alpha} H'_{\alpha n}}{E - H_{\alpha\alpha}} + \sum_{\alpha,\beta}^B \frac{H'_{m\alpha} H'_{\alpha\beta} H'_{\beta n}}{(E - H_{\alpha\alpha})(E - H_{\beta\beta})} + \ldots \qquad (2.5)$$

$$H'_{mn} = H_{mn}(1 - \delta_{mn})$$

Hier soll der Index A die Funktionen der ersten Klasse bedeuten, B ist der Index der zweiten Klasse. Dieses "partitioning" wird auch bei der Escalatormethode zur Bestimmung der Eigenwerte einer Matrix angewandt [52-54]. Falls in der Klasse A nur eine einzige nichtentartete Basisfunktion liegt, erhält man die Brillouin-Wigner'sche (BW) Störformel [55,56]:

$$E = U^A_{kk} = H_{kk} + \sum_{\alpha \neq k} \frac{H_{k\alpha} H_{\alpha k}}{E - H_{\alpha\alpha}} + \sum_{\alpha,\beta \neq k} \frac{H_{k\alpha} H_{\alpha\beta} H_{\beta k}}{(E - H_{\alpha\alpha})(E - H_{\beta\beta})} + \ldots \qquad (2.6)$$

Unter Vernachlässigung aller Außerdiagonalelemente außer der ersten Zeile der Matrix enthält man somit eine BW-Theo-

rie 2.Ordnung. Für die Feinstrukturberechnung ist es möglich, als A-Klasse die Multiplettkomponenten des zu störenden Zustands zu wählen [57]. Man kann dann die Matrix H zwischen den Zuständen der B-Klasse berechnen und diagonalisiseren, anschließend die Matrixelemente von H_{sp} zwischen den gewonnenen Eigenfunktionen und den Funktionen der A-Klasse ausrechnen. Die Diagonalisierung dieser Matrix entspricht dann einer Brillouin-Wigner-Störungstheorie 2.Ordnung, die allerdings auf das exakt gelöste Matrixproblem

$$\sum (H_{ij}^{es} - E\delta_{ij})\, c_i = 0 \qquad (2.7)$$

bezogen ist. In der praktischen Berechnung werden die beiden Diagonalisierungen in einem Schritt durchgeführt, d.h. man bestimmt die m_s Eigenwerte der A-Klasse von einer einer Matrix, wie sie aus der Matrix Fig. 3.1 hervorgeht, wenn die mit d und e bezeichneten Matrixelemente gleich null gesetzt werden.

Um eine Abschätzung der Genauigkeit zu erhalten, kann man eine typische Größe der Matrixelemente von 100 cm^{-1} für Atome der ersten Periode und der Energiedifferenzen von 100000 cm^{-1} annehmen. Es ergibt sich dann ein Beitrag in 2.Ordnung von 0.1 cm^{-1}, in dritter Ordnung von 0.0001 cm^{-1}. Der Fehler bei diesem Verfahren ist also für Atome der 1. Periode nicht sehr groß.

Auch in dem Fall, der zuletzt diskutiert wurde, können zusätzlich die Matrixelemente der elektrostatischen Wechselwirkung vernachlässigt werden. Die entsprechenden numerischen Ergebnisse für die verschiedenen Verfahren werden im Abschnitt 5 diskutiert.

3. Anwendung der Gruppentheorie

Bei der Diskussion der Basisfunktionen wurde Wert darauf gelegt, daß die verwendeten Basisfunktionen symmetrieadaptiert sind, d.h sich nach einer der irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe des Moleküls transformieren. Wenn also $\Gamma^{(k)}_{\mu\nu}(R)$ eine n-dimensionale Darstellungsmatrix für die Symmetrieoperation R in der k-ten irreduziblen Darstellung einer Symmetriegruppe des Moleküls ist, soll die Funktion sich nach folgender Gleichung transformieren

$$P_R \varphi^{(k)}_q(r) = \sum_{q'}^{n} \varphi^{(k)}_{q'}(r)\, \Gamma^{(k)}_{q'q}(R) \qquad (3.1)$$

P_R ist der Operator, der die Funktionen entsprechend einer Koordinatentransformation $\vec{r}' = R\vec{r}$ transformiert [58] (S.49ff,S,75ff).

$$g(\vec{r}') := P_R f(\vec{r}') = f(R^{-1}\vec{r}') = f(\vec{r}) \qquad (3.2)$$

Entsprechend wird gesagt, daß ein Satz von Operatoren $\mathcal{L}$ zur k-ten irreduziblen Darstellung gehört, wenn gilt

$$P_R \mathcal{L}^{(k)}_q P_R^{-1} = \sum_{q'} \mathcal{L}^{(k)}_{q'} \Gamma^{(k)}_{q'q}(R) \qquad (3.3)$$

Wenn es sich um 2k+1 Operatoren handelt, die sich nach der k-ten irreduziblen Darstellung der Rotationsgruppe $O^+(3)$ transformieren, also

$$P_R \mathcal{L}^{(k)}_q P_R^{-1} = \sum_{q'}^{2k+1} \mathcal{L}^{(k)}_{q'} D^{(k)}_{q'q}(R) \qquad (3.4)$$

erfüllen, spricht man von einem irreduziblen Tensoroperator k-ter Stufe. $O^+(3)$ ist die Gruppe der 3-dimensionalen (reellen) orthogonalen Transformationen mit Determinante +1; d.h. aller (echten) Drehungen im 3-dimensionalen Raum.

Die irreduziblen Darstellungen von $O^+(3)$ werden mit $D^{(j)}_{\mu\nu}$, $j=0,1/2,1,3/2$ ... bezeichnet. Für ganzzahlige j bilden die Kugelflächenfunktionen Y_{jm} eine Basis für $D^{(j)}_{\mu\nu}$. Da diese Funktionen ein vollständige Basis im Ortsraum bilden, können die Basisfunktionen für halbzahlige j nicht als Funktionen der Raumkoordinaten allein geschrieben werden. Hierzu werden die Spin-Funktionen benötigt, und in der Tat sind die Funktionen

$$f^{(j)}_m(u,v) = \frac{u^{j+m}\, v^{j-m}}{\sqrt{(j+m)!\;(j-m)!}} \qquad (3.5)$$

Basisfunktionen für die j-te irreduzible Darstellung von $O^+(3)$, wobei u und v die Basisfunktionen in einem 2-dimensionalen Spin-Raum sind.

Die $f^{(j)}_m(u,v)$ sind auch Basisfunktionen für die Gruppe SU(2), die Gruppe der 2-dimensionalen unitären Transformationen mit Determinante +1; eine allgemeine unitäre Transformation kann geschrieben werden [58] (S.100)

$$U(\alpha,\beta,\gamma) = \begin{pmatrix} e^{-i(\alpha+\gamma)/2}\cos\frac{1}{2}\beta & -e^{-i(\alpha-\gamma)/2}\sin\frac{1}{2}\beta \\ e^{i(\alpha-\gamma)/2}\sin\frac{1}{2}\beta & e^{i(\alpha+\gamma)/2}\cos\frac{1}{2}\beta \end{pmatrix} \qquad (3.6)$$

Es gibt eine homomorphe Abbildung von SU(2) in $O^+(3)$, die $U(\alpha,\beta,\gamma)$ auf das folgende Element von $O^+(3)$ abbildet:

$$\begin{pmatrix} \cos\alpha\cos\beta\cos\gamma - \sin\alpha\sin\gamma & \cos\alpha\cos\beta\sin\gamma + \sin\alpha\cos\gamma & -\cos\alpha\sin\beta \\ -\sin\alpha\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha\sin\gamma & -\sin\alpha\cos\beta\sin\gamma + \cos\alpha\cos\gamma & \sin\alpha\sin\beta \\ \sin\beta\cos\gamma & \sin\beta\sin\gamma & \cos\beta \end{pmatrix} \qquad (3.7)$$

$R(\alpha,\beta,\gamma)$ entspricht einer Drehung um die Eulerwinkel (α,β,γ). Die unitäre Transformation $-U(\alpha,\beta,\gamma)$ hat dasselbe Bild wie $U(\alpha,\beta,\gamma)$.

Dieser Sachverhalt läßt sich so interpretieren, daß das Phänomen des Spins aus der Invarianz gegenüber Drehungen im Raum bzw. Symmetrieoperationen von $O^+(3)$ zurückzuführen ist. Die Existenz von halbzahligen irreduziblen Darstellungen in $O^+(3)$ impliziert, daß eine Wellenfunktion, die sich nach einer Darstellung von $O^+(3)$ transformiert, nicht nur als Funktion der drei Ortskoordinaten geschrieben werden kann, sondern noch die Spinvariable enthalten muß.

Eine wesentliche Anwendung der Gruppentheorie ist die Ableitung von Auswahlregeln, die bestimmen, wann ein Matrixelement gleich null sein muß. Für die Anwendung von Auswahlregeln ist es notwendig, daß sich Funktionen und Operator nach einer irreduziblen Darstellung einer Symmetriegruppe des Moleküls transformieren.

Mit Hilfe des Orthogonalitätstheorems für irreduzible Darstellungen läßt sich dann zeigen, daß ein Matrixelement $< U \mid \mathcal{L} \mid V >$ gleich null ist, wenn das direkte Produkt der irreduziblen Darstellungen, nach denen sich U , $\mathcal{L}$ und V transformieren, die totalsymmetrische Darstellung nicht enthält [58] (S.88). Durch Anwendung dieser Auswahlregel kann die Berechnung der Matrixelemente der Spin-Operatoren stark vereinfacht werden, wenn man die Symmetrieeigenschaften von Basisfunktionen und Operatoren kennt.

3.1 Symmetrieeigenschaften des Spin-Hamiltonoperators

In diesem Abschnitt sollen die Symmetrieeigenschaften des Spin-Bahn-Hamiltonoperators (1.14) und des Spin-Spin-Hamiltonoperators (1.15) untersucht werden. Im ersten Fall ist der für das Transformationsverhalten wesentliche Teil gleich $\vec{l}\cdot\vec{s}$ mit $\vec{l} = \vec{R} \times \vec{p}$, ein Skalarprodukt $l_x s_x + l_y s_y + l_z s_z$, also ein Tensor der Stufe 0, der, gegenüber Symmetrieoperationen invariant, zur totalsymmetrieschen irreduziblen Darstellung der Symmetriegruppe des Moleküls gehört. Das ist verständlich, denn um von null verschiedene Diagonalelemente eines Operators zu bekommen, wie das beim Hamiltonoperator sein muß, muß der Operator (zumindest für totalsymmetrische Basisfunktionen) zur totalsymmetrischen Darstellung gehören.

Der Spin-Bahn-Hamiltonoperator setzt sich zusammen aus zwei Vektoroperatoren $\vec{l}$ und $\vec{s}$, die jeweils den Vertauschungsregeln für Drehimpulsoperatoren genügen:

$$\vec{l} \times \vec{l} = i\vec{l}, \qquad \vec{s} \times \vec{s} = i\vec{s} \tag{3.8}$$

Jeder Operator für sich kann als irreduzibler Tensoroperator angesehen werden, wenn man statt der kartesischen Komponenten die sphärischen Komponenten

$$\begin{aligned} j_{+1} &= \frac{-1}{\sqrt{2}} (j_x + i j_y) \\ j_0 &= j_z \\ j_{-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (j_x - i j_y) \end{aligned} \tag{3.9}$$

verwendet. Das Skalarprodukt läßt sich gemäß den Regeln für die Kopplung von Drehimpulsen als Tensor nullter Stufe wie

folgt schreiben. Allgemein gilt für Drehimpulsoperatoren

$$|jm\rangle = |j_1 j_2 j\ m\rangle =$$

$$(-1)^{j_2-j_1-m} \sum_{m_1,m_2} \sqrt{2j+1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} \cdot |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \qquad (3.10)$$

im speziellen Fall:

$$[\vec{l} \otimes \vec{s}]^0_0 = \sum_m \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} l_m\ s_{-m} \qquad (3.11)$$

Mit dem 3-j-Symbol [59]

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} = (-1)^m\ 3^{-1/2}$$

ergibt sich

$$[\vec{l} \otimes \vec{s}]^0_0 = \frac{1}{\sqrt{3}} (-l_{+1} s_{-1} + l_0 s_0 - l_{-1} s_{+1}) \qquad (3.12)$$

Im Falle von H_{ss} hat man das Skalarprodukt zweier Tensoren 2. Stufe zu bilden, von denen jeder einzelne aus den Operatoren für das 1. und das 2. Elektron wie folgt zusammenjesetzt ist:

$$S^{(2)}_m(1,2) := [\vec{s}(1) \otimes \vec{s}(2)]^2_m =$$

$$(-1)^m \sum_{m_1 m_2} \sqrt{5} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} s_{m_1}(1)\ s_{m_2}(2) \qquad (3.13)$$

Diese Operatoren sind in Tabelle 3.1 angegeben. Sie werden mit dem Operator des Raumteils zusammengezogen zu einem Tensor 0-ter Stufe mittels

$$[R^{(2)}(1,2) \otimes S^{(2)}(1,2)]^0_0 =$$

$$\sum_m \begin{pmatrix} 2 & 2 & 0 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} R_m(1,2)\ S_{-m}(1,2) = \qquad (3.14)$$

$$\frac{1}{\sqrt{5}} \sum_m (-1)^m\ R_m(1,2)\ S_{-m}(1,2)$$

+2	$s_{+1}(1)\ s_{+1}(2)$
+1	$(s_0(1)\ s_{+1}(2) + s_{+1}(1)\ s_0(2))$
0	$(s_{-1}(1)\ s_{+1}(2) + 2s_0(1)\ s_0(2) + s_{+1}(1)\ s_{-1}(2))$
-1	$(s_0(1)\ s_{-1}(2) + s_{-1}(1)\ s_0(2))$
-2	$s_{-1}(1)\ s_{-1}(2)$

Tabelle 3.1
Tensoroperatoren 2.Stufe

3.2 Kartesische Form der Tensoroperatoren

Da LS-Basisfunktionen verwendet werden sollen, müssen Matrixelemente der Form

$$\langle \Psi_k^{(a)} | \; H \; | \Psi_\ell^{(a)} \rangle \;=$$

$$\langle \Psi_k^{(a)} | \; 1/N \sum_m \; (-1)^m \; F_m^{(r)} \; S_{-m}^{(r)} \; | \Psi_\ell^{(a)} \rangle \;= \qquad (3.15)$$

$$1/N \sum_m \; (-1)^m \; \langle \phi_k | \; F_m^{(r)} \; | \phi_\ell \rangle \; \langle \chi_k | \; S_m^{(r)} \; | \chi_\ell \rangle$$

ausgewertet werden. $F_m^{(r)}$ bedeutet einen Tensoroperator r-ter Stufe, der auf den Raumteil der Wellenfunktion ϕ_k von $\Psi_k^{(a)}$ wirkt, $S_m^{(r)}$ wirkt entsprechend auf den Spinteil χ_k. N ist die Normierungskonstante nach (3.12) und (3.14).

Die Raumteile der Wellenfunktion sind der Raumsymmetrie angepaßt. Da das CI-Programm von Buenker und Peyerimhoff die Funktionen aus praktischen Gründen nach der größten abelschen Punktgruppe unterhalb der Molekülpunktgruppe klassifiziert und diese Funktionen als Basis verwendet werden sollen, werden zweckmäßigerweise Operatoren in kartesischer Form verwendet. Sie sind in Tabelle 3.2 angegeben. Die kartesischen Komponenten des Tensors 2.Stufe sind auf Hauptachsen transformiert, wobei die z-Richtung willkürlich ausgezeichnet wurde. Die Transformationsmatrizen sind unitär, und die Beziehung für die Spin-Bahn-Operatoren ist die inverse zu (3.9).

Für die Berechnung der Hamiltonmatrix müssen Matrixelemente von

$$H_{so} = l_x s_x + l_y s_y + l_z s_z \qquad (3.16)$$

$$H_{ss} = F_{3z^2-r^2,\,3z^2-r^2} S_{3z^2-r^2,\,3z^2-r^2} + F_{x^2-y^2,\,x^2-y^2} S_{x^2-y^2,\,x^2-y^2} + F_{xy} S_{xy} + F_{xz} S_{xz} + F_{yz} S_{yz}$$

ausgewertet werden. Das würde jedoch voraussetzen, daß die Spinfunktionen ebenfalls symmetrieadaptiert werden. Für ein Triplett etwa sind die symmetrieadaptierten Spinfunktionen

$$\begin{aligned} T_x &= \frac{1}{\sqrt{2}} (v(1)v(2) - u(1)u(2)) \\ T_y &= \frac{i}{\sqrt{2}} (v(1)v(2) + u(1)u(2)) \\ T_z &= \frac{1}{\sqrt{2}} (u(1)v(2) + v(1)u(2)) \end{aligned} \qquad (3.17)$$

Das ist jedoch lästig, da es für alle Multipletts gemacht werden müßte. Die symmetrieadaptierten Spinfunktionen sind auch nicht mehr Eigenfunktionen zu s_z. Es werden stattdessen die Spinfunktionen in ihrer üblichen Darstellung als s_z-Eigenfunktionen belassen und als Quantisierungsachse ebenfalls willkürlich die z-Achse gewählt. Als Operatoren werden verwendet z.B.

$$\begin{aligned} l_x s_x &= l_x \frac{-1}{\sqrt{2}} (s_{-1} - s_{+1}) \\ R_{xy} S_{xy} &= R_{xy} \frac{i}{\sqrt{2}} (S_{-2} - S_{+2}) \end{aligned} \qquad (3.18)$$

Die Eigenfunktionen nach der Diagonalisierung sind dann die symmetrieadaptierten Spinfunktionen, da der Hamiltonoperator mit den Symmetrieoperatoren vertauscht und daher Eigenfunktionen des Hamiltonoperators gleichzeitig auch Eigenfunktionen der Symmetrieoperatoren sein müssen.

S_x	=	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$(-S_{-1} +$	$S_{+1})$
S_y	=	$\frac{i}{\sqrt{2}}$	$(S_{-1} +$	$S_{+1})$
S_z	=		S_0	
$S_{3z^2-R^2}$	=		S_0	
$S_{x^2-y^2}$	=	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$(S_{-2} +$	$S_{+2})$
S_{xy}	=	$\frac{i}{\sqrt{2}}$	$(S_{-2} -$	$S_{+2})$
S_{xz}	=	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$(S_{-1} -$	$S_{+1})$
S_{yz}	=	$\frac{i}{\sqrt{2}}$	$(S_{-1} +$	$S_{+1})$

Tabelle 3.2
kartesische Form der Operatoren

3.3 Das Wigner-Eckart-Theorem

Die Verwendung von irreduziblen Tensoroperatoren hat zur Folge, daß die Berechnung der Matrixelemente für verschiedene m_s -Werte sich sehr einfach gestaltet [57,58]. Für Operatoren und Basisfunktionen, die nach einer irreduziblen Darstellung von $O^+(3)$ klassifiziert werden können, ist ein Matrixelement

$$\langle j_1 m_1 | \mathcal{L}^{(j)}_m | j_2 m_2 \rangle = (-1)^{j_1 - m_1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ -m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} \langle j_1 || \mathcal{L}^{(j)} || j_2 \rangle \qquad (3.19)$$

Der letzte Ausdruck auf der rechten Seite heißt reduziertes Matrixelement und kann berechnet werden, wenn eines der Matrixelemente auf der linken Seite bekannt ist und die inverse Beziehung benutzt wird.

Da der Spinteil der Wellenfunktion nach SU(2) zu klassifizieren ist und SU(2) und $O^+(3)$ homomorph sind, kann das Wigner-Eckart-Theorem für den Spinteil der Matrixelemente verwendet werden. Es ist praktisch, dann nur das Matrixelement mit $m_s = S$ explizit zu berechnen, da dann die Anzahl der zu einer SAF gehörigen Determinanten minimal ist. Die übrigen Matrixelemente kann man mit der folgenden Gleichung berechnen [57]

$$\langle S_1\ m_1 \mid \mathcal{L}^{(j)}_m \mid S_2\ m_2 \rangle =$$

$$(-1)^{S_1-m_1} \begin{pmatrix} S_1 & j & S_2 \\ -m_1 & m & m_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_1 & j & S_2 \\ -S_1 & \bar{m} & S_2 \end{pmatrix}^{-1} \qquad (3.20)$$

$$\times \quad \langle S_1\ S_1 \mid \mathcal{L}^{(j)}_{\bar{m}} \mid S_2\ S_2 \rangle$$

Hier ist $\bar{m} = S_1 - S_2$. Der Ausdruck auf der Rechten Seite ist das Produkt aus einem "skalierten 3-j-Symbol" und dem Matrixelement für $m_S = S$. Die Werte für das skalierte 3-j-Symbol werden im Programm einmal berechnet und zusammen mit den Transformationskoeffizienten aus Tabelle 3.2 für jedes SAF-Paar mit $m_S = S$ anmultipliziert. Der Wert für die Symmetriekoeffizienten ist ein Polynom in den S- und m_S-Werten der betreffenden Funktionen [57,60].

3.4 Anwendung der Auswahlregeln

Für Matrixelemente zwischen LS-Funktionen, die nach Gleichung (3.15) berechnet werden, gelten die Auswahlregeln sowohl für den Raumteil als auch für den Spinteil. Als Symmetriegruppe wird bei praktischen Berechnungen die größte abelsche Untergruppe der Punktgruppe des Moleküls benutzt.

Wir betrachten zunächst den Raumteil der Operatoren. Die irreduziblen Darstellungen, nach denen sich die kartesischen Komponenten eines Tensors transformieren, sind in Charaktertafeln tabelliert [61]. Da die einzelnen Komponenten im allgemeinen nicht zur totalsymmetrischen Darstellung gehören, können Matrixelemente auch dann von null verschieden sein, wenn der Raumteil der Störfunktion nicht zur selben irreduziblen Darstellung gehört wie der Raumteil der

zu störenden Funktion. Durch Ausrechnen des Produkts der Darstellungen kann dann bestimmt werden, welcher der Operatoren des Raumteils in der Summe (3.16) ein nichtverschwindendes Matrixelement ergibt.

Für die Betrachtung des Spinteils legt man am besten Gleichung (3.19) zugrunde. Das dort auftretende 3-j-Symbol ist nur dann verschieden von null, wenn gilt

$$\begin{aligned} -m_1 + m + m_2 &= 0 \\ j_1 + j_2 + j &= \text{ganzzahlig} \\ j_1 + j - j_2 &> 0 \\ j + j_1 - j_2 &> 0 \\ j_2 + j_1 - j &> 0 \end{aligned} \qquad (3.21)$$

Daher verschwinden für H_{30} (m=1) alle Matrixelemente mit $|S_1 - S_2| > 1$, für H_{55} (m=2) alle Matrixelemente mit $|S_1 - S_2| > 2$.

Aus (3.21) folgt ferner, daß die Summe der S-Werte der Funktionen ganzzahlig sein muß. Mit Hilfe der Clebsch-Gordan-Beziehung

$$D_g^{(j_1)} \times D_g^{(j_2)} = \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} D_g^{(j)} \qquad (3.22)$$

kann dann festgestellt werden, welche Operatoren des Spinteils ein nichtverschwindendes Matrixelement ergeben. Der Index g tritt hier auf, weil sich die Spinfunktionen wie axiale Vektoren transformieren und daher gerade gegenüber Inversion sind.

Von diesen Operatoren werden dann die kartesischen

Komponenten betrachtet und gemäß (3.16) festgestellt, ob die Komponenten in mindestens einem Fall mit einer der Komponenten des räumlichen Operators übereinstimmen. Ist dies der Fall, wird das Matrixelement der Operatoren S_m und $S_{m'}$, $m = m_1 - m_2$ zwischen den Funktionen mit $m_S = S$ berechnet. Diese werden mittels der in Tabelle 3.2 angegebenen Beziehungen transformiert, wobei Gleichung (3.20) angewandt wird, um Matrixelemente zwischen Funktionen zu berechnen, für die nicht $m_S = S$ gilt.

3.5 Auswahlregeln für C2v

Die Anwendung der Auswahlregeln soll am Beispiel von Methylen (CH_2) demonstriert werden. Die Punktgruppe von CH_2 ist C2v. In Tabelle 3.3 sind die irreduziblen Darstellungen (IrD) angegeben, zu denen die Operatoren gehören. Die Drehimpulsoperatoren sind im folgenden kurz mit x,y,z bezeichnet, wobei man nicht vergessen darf, daß auch sie sich wie axiale Vektoren transformieren. Es soll festgestellt werden, welche Zustände mit dem Grundzustand $^3B_1$ nichtverschwindende Matrixelemente haben. Für die möglichen Kombinationen der Raumteile ergeben sich dann folgende Kopplungsoperatoren, die der Auswahlregel genügen:

IrD 1	IrD 2	Operatoren
B1	A1	x, yz
B1	A2	y, xz
B1	B1	$3z^2 - R^2$, $x^2 - y^2$
B1	B2	z, xy

Für die Spin-Bahn-Kopplung müssen Singuletts, Tripletts und Quintetts betrachtet werden, für die Spin-Spin-Kopplung zusätzlich Septetts. Die Produktdarstellungen werden nach (3.22) berechnet:

Spinteil 1	Spinteil 2	S-Wert der Produktdarstellung
Triplett	Singulett	1
Triplett	Triplett	0, 1, 2
Triplett	Quintett	1, 2, 3
Triplett	Septett	2, 3, 4

Diese Darstellungen zerfallen in C2v in folgende Komponenten:

S-Wert	in C2v	S-Wert	in C2v
0	A1	3	A1,2xA2,2xB1,2xB2
1	A2,B1,B2	4	3xA1,2xA2,2xB1,2xB2
2	2xA1,B1,B2,A2	5	2xA1,3xA2,3xB1,3xB2

Zusammengenommen koppeln also

3B1 und 1A1,3A1,5A1,7A1 mit $l_x s_x$ und $R_{yz} S_{yz}$

3B1 und 1A2,3A2,5A2,7A2 mit $l_y s_y$ und $R_{xz} S_{xz}$

3B1 und 3B1,5B1,7B1 mit $R_{3z^2-r^2} S_{3z^2-r^2}$ und $R_{x^2-y^2} S_{x^2-y^2}$

3B1 und 1B2,3B2,5B2,7B2 mit $l_z s_z$ und $R_{xy} S_{xy}$

1B1 koppelt nicht, da $D^{(4)}$ in C2v keine Komponente vom A1-Typ enthält; Septetts koppeln nur über die Spin-Spin-Operatoren.

Die Matrix, die sich so ergibt, ist für den Spin-Bahn-Operator in Figur 3.1 schematisch dargetellt.

Operator	irreduzible Darstellung in C2v
$3z^2 - R^2$	A1
$x^2 - y^2$	A1
xy	A2
xz	B2
yz	B1
x	B1
y	B2
z	A2

Tabelle 3.3
irreduzible Darstellungen der Operatoren in C2v-Symmetrie

Figur 3.1
schematische Darstellung der Hamiltonmatrix

x	Matrixelement von H_{es} für Ψ_0
a	Matrixelement von H_{es} (Diagonalelement)
b,d	berechnete Spin-Bahn-Kopplungs-Matrixelemente
c,e	(◘ , ■) nach Wigner-Eckart-Theorem berechnet
f	(□) aus Symmetriegründen gleich null
g	Außerdiagonalelement von H_{es}

4. Ein Computerprogramm zur Berechnung der Feinstruktur

Entsprechend den in den ersten drei Kapiteln erläuterten Verfahren wurde ein Rechenprogramm entwickelt, das den Einfluß der Operatoren (1.14) und (1.15) auf die Energieniveaus und die Wellenfunktionen von Molekülen berechnet. Das Programmsystem ist im Wesentlichen in FORTRAN IV geschrieben und enthält für spezielle Aufgaben, etwa Direktzugriff auf Plattendateien, einige Unterprogramme in Assembler. Alle Gleitpunktoperationen werden in doppelter Genauigkeit durchgeführt.

Das erste Programm berechnet die Matrixelemente von (1.14) und (1.15) in einer Basis von Gauß'schen Lobe-Funktionen. Es wurde von C.Marian geschrieben [62]. Die Integrale werden dann auf eine Basis von orthogonalen Molekülorbitalen transformiert [60]. Nach einer kurzen Diskussion dieser beiden Programmteile soll der neu entwickelte Teil vorgestellt werden, der eine Auswahl von Konfigurationen für die spätere Berechnung der Hamiltonmatrix trifft, dann die Hamiltonmatrix aufbaut und die niedrigsten Eigenwerte derselben berechnet.

Obwohl allgemein angelegt, ist der Stand des Programms zur Zeit der Fertigstellung der Arbeit so, daß nur Spin-Bahn-Kopplung von Molekülen mit einer Symmetrie von C2v oder höher berechnet werden kann. Der Grund ist, daß bei niedrigeren Symmetrien mehrere Operatoren aus der Summe (3.16) koppeln und daß ferner die einzelnen Multiplettzustände der Wellenfunktion nullter Ordnung miteinander wechselwirken können.

Im Fall, daß die Symmetrie jedoch größer oder gleich C2v ist, tritt nur ein Spin-Bahn-Operator auf, mit nichtver-

schwindendem Matrixelement auf, der nicht zur totalsymmetrischen Darstellung gehört. Die Erweiterungen des Programms auf die Berechnung von Spin-Spin-Kopplung sowie die Berechnung von Molekülen aller Punktgruppen sind bereits eingebaut, jedoch noch nicht getestet.

4.1 Auswertung der Integrale

Zur Auswertung des Raumteils der Wechselwirkung (vergl. 3.15) wird die Wellenfunktion in eine Linearkombination von Gauß'schen lobe-Funktionen entwickelt. Da die Operatoren (1.14) und (1.15) Terme enthalten, die auf die Koordinaten zweier Elektronen wirken, sind sowohl Ein- als auch Zweielektronenintegrale auszurechnen. Diese Integrale sind

$$SO_1 = \left(\frac{2\sqrt{\alpha\rho}}{\pi}\right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha(\vec{R}_1-\vec{A}_1)^2} \frac{(\vec{R}_1-\vec{C})\times\vec{\nabla}_1}{|\vec{R}_1-\vec{C}|^3} e^{-\beta(\vec{R}_1-\vec{B})^2} d\tau \qquad (4.1)$$

$$SO_2 = \left(\frac{2}{\pi}\right)^3 (\alpha\beta\gamma\delta)^{3/4} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha\vec{R}_{1A}^2} e^{-\beta\vec{R}_{1B}^2} \frac{\vec{R}_{12}\times\vec{\nabla}_2}{|R_{12}|^3} e^{-\gamma\vec{R}_{2C}^2} e^{-\delta\vec{R}_{2D}^2} d\tau \qquad (4.2)$$

$$SS_{xy} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^3 (\alpha\beta\gamma\delta)^{3/4} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha\vec{R}_{1A}^2} e^{-\beta\vec{R}_{1B}^2} \frac{x_{12}\,y_{12}}{|R_{12}|^5} e^{-\gamma\vec{R}_{2C}^2} e^{-\delta\vec{R}_{2D}^2} d\tau \qquad (4.3)$$

(andere Komponenten von H_{SS} entsprechend)

mit

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$	Exponenten der Gaußfunktionen
R_{ij}	$\lvert\vec{r}_i - \vec{r}_j\rvert$
$\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}, \vec{D}$	Ortsvektoren zu den Gaußfunktionen. In SO_1 ist $\vec{C}$ Ortsvektor zu einem der Kerne.

Es werden für H_{SO} drei Integrale (x,y,z), für H_{SS} fünf Integrale $(3z^2-R^2, x^2-y^2, xy, xz, yz)$ berechnet. Alle Integrale, auch Mehrzentrenintegrale, werden exakt berechnet. Zur Symmetrieadaptierung werden die Integrale dann auf eine Basis von orthogonalen, symmetrieadaptierten Molekülorbitalen transformiert [60]. Es handelt sich dabei im allgemeinen um kanonische SCF-MO's, es können aber auch natürliche Orbitale verwendet werden. Dieser Satz von Molekülorbitalen wird dann für die gesamte Rechnung verwendet, auch für die Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkung der einkoppelnden Zustände.

Bei der Transformation der Einelektronenintegrale werden dann die irreduziblen Darstellungen der Operatoren im verwendeten Koordinatensystem bestimmt. Die Auswahlregel $< U \mid \mathcal{L} \mid V > = 0$, falls $\Gamma_U \times \Gamma_{\mathcal{L}} \times \Gamma_V$ nicht die totalsymmetrische Darstellung enthält, ist hier besonders einfach anzuwenden, da die Funktionen U,V reell sind und nach einer irreduziblen Darstellung einer abelschen Punktgruppe klassifiziert werden. Die Informationen, die auf dieser Stufe vorliegen, reichen schon aus, um in SCF-Näherung einige Ergebnisse zu erhalten [60,62].

Die Matrixelemente zwischen SAF's sind i.a. komplex, da reelle Basisfunktionen verwendet werden. Ihre Berechnung geschieht mit Hilfe von Slaterregeln, die für die Spin-Bahn-Kopplungsoperatoren verallgemeinert wurden [60]. Sie wird durchgeführt mit einem Programm von C.Marian [63], das als Unterprogramm in die Spin-CI-Programme eingebaut wurde.

4.2 CI mit spinabhängigen Operatoren

Als Ausgangspunkt der Berechnung dient eine MRD-CI-Wellenfunktion für den Zustand, dessen Nullfeldaufspaltung bzw. korrigierte Wellenfunktion berechnet werden soll. Die Wel-

lenfunktion, die das ungestörte System beschreibt, soll im folgenden als Wellenfunktion nullter Ordnung Ψ_0 bezeichnet werden. Um Ψ_0 flexibel zu halten, besteht die Möglichkeit, eine bestimmte Überlappung mit der MRD-CI-Wellenfunktion vorzuwählen. Auf diese Art brauchen dann nicht die Matrixelemente der gesamten Wellenfunktion, die aus einigen tausend Konfigurationen bestehen kann, betrachtet zu werden. Im Extremfall, wenn nur noch eine einzige SAF als Ψ_0 übrigbleibt, rechnet man mit einer SCF-ähnlichen Näherung. Der Einfluß der Güte von Ψ_0 auf die Matrixelemente und die Nullfeldaufspaltung wird im 5. Kapitel untersucht.

Im Programm werden dann gemäß Abschnitt 3.4 die Symmetrien und Multiplizitäten der Wellenfunktionen ausgerechnet, die mit Ψ_0 koppeln können. Ψ_0 wird zusammen mit diesen Informationen auf ein file geschrieben, das für die spätere Mischung von Zuständen verwendet wird.

4.2.1 Auswahl der Konfigurationen

Für jede Symmetrie, die den Auswahlregeln genügt, wird eine MRD-CI-Rechnung gemacht. Der Raum der Zustände, der für die Spin-Kopplung betrachtet wird, ist dann der Raum, der von den Konfigurationen dieser CI-Rechnung aufgespannt wird.

Um die Größe der resultierenden Hamiltonmatrix zu beschränken, wurde die Möglichkeit einer Auswahl unter diesen Konfigurationen vorgesehen. Es werden die Kopplungsmatrixelemente aller SAF's V_i des störenden Zustands mit Ψ_0 berechnet. Diese sind hier mit K_{0i} bezeichnet. Für den Spinteil wird für Ψ_0 und V_i die Funktion mit $m_s=S$ verwendet. Zur Auswahl der Konfigurationen wird dann für alle V_i die 2x2 Säkulargleichung gelöst, die wie folgt aussieht

$$\begin{vmatrix} \langle \psi_0 | H_{es} | \psi_0 \rangle - E & K_{oi} \\ K_{oi} & \langle V_i | H_{es} | V_i \rangle - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (4.4)$$

Es wird dann die Differenz von $\langle \psi_0 | H_{es} | \psi_0 \rangle$ und dem Eigenwert E ausgerechnet und als Maß für die Wechselwirkung von V_i mit ψ_0 angesehen. Diese Differenz wird für kleine Differenzen der diagonalen Energien in (4.4) ($< 1000\ cm^{-1}$) berechnet durch

$$\Delta E = \left| \frac{E_{oo} - E_{ii}}{2} + \sqrt{K_{oi}^2 + \frac{1}{8}(E_{oo} - E_{ii})^2} \right| \qquad (4.5)$$

$E_{oo} := \langle \psi_0 | H_{es} | \psi_0 \rangle$,
$E_{ii} := \langle V_i | H_{es} | V_i \rangle$

für große Energiedifferenzen wird die Wurzel entwickelt:

$$\Delta E = \left| \frac{K_{oi}^2}{E_{oo} - E_{ii}} \left(1 - \frac{K_{oi}^2}{(E_{oo} - E_{ii})^2} \right) \right| \qquad (4.6)$$

Es werden dann alle die V_i für die spätere Diagonalisierung vorgemerkt, für die ΔE größer ist als ein vorgegebener Wert THRESH.

Um aus den vernachlässigten SAF's solche herauszufinden, die zwar nicht mit ψ_0 mischen, aber indirekt durch starke Wechselwirkung über H_{es} innerhalb der störenden Symmetrie die Spin-Kopplung beeinflussen können, wurde ein zweites Auswahlkriterium vorgesehen.

Es werden von den vernachlässigten V_i alle die weiterhin vorgemerkt, deren Koeffizient c_i in der MRD-CI-Entwicklung des tiefsten Zustands der störenden Symmetrie größer ist

als ein vorgegebener Wert COEF.

Um das Verfahren auf der Ebene von Konfigurationen halten zu können, werden auch SAF's mitgenommen, die keines der beiden Kriterien erfüllen, aber aus einer Konfiguration hervorgehen, die eine ausgewählte SAF beinhaltet. Es werden also alle Konfigurationen ausgewählt, die mindestens eines der beiden oben genannten Kriterien erfüllen.

Diese Konfigurationen werden dann zusammen mit den K_{ij}-Matrixelementen und den ihren Matrixelementen der Coulombabstoßung untereinander auf das file geschrieben, das die Konfigurationen für Ψ_0 enthält.

4.2.2 Aufbau der Hamiltonmatrix

Die Hamiltonmatrix, die aufgebaut werden soll, ist komplex, aber hermitesch. In unserem Fall ist eine Manipulation mit komplexen Zahlen unvorteilhaft, da Speicherplatz für die Speicherung einer null benötigt wird, wenn Realteil oder Imaginärteil eines Matrixelementes verschwindet. Man braucht zur Bestimmung der Eigenwerte jedoch nur von null verschiedene Matrixelemente explizit in die Berechnung einzubeziehen. Statt einer Matrix bestehend aus komplexen Zahlen wird daher eine reell symmetrische Matrix doppelter Dimension aufgebaut, die wie folgt strukturiert ist: Aus der ursprünglichen Matrix $H = A + iB$, A reell symmetrisch, B schiefsymmetrisch, wird die Matrix

$$H' = \begin{bmatrix} A & B \\ -B & A \end{bmatrix} \qquad (4.7)$$

geformt und deren Eigenwerte berechnet [64]. H' hat diesel-

ben Eigenwerte wie H, jedoch alle doppelt entartet. Der verwendete iterative Algorithmus zur Bestimmung der Eigenwerte erfordert einen Rechenaufwand proportional zu $I \cdot N_{eff}$, wobei I die Anzahl der Iterationen bezeichnet und N_{eff} eine Zahl wesentlich kleiner als die lineare Dimension der Matrix ist.

Die Verdopplung der Matrix ist effizienter als ein Rechnen mit komplexen Zahlen, da nur reelle, von null verschiedene Matrixelemente manipuliert werden. Eine Multiplikation zweier komplexer Zahlen erfordert vier Multiplikationen von reellen Zahlen, und wenn Real- oder Imaginärteil verschwindet, wie dies für die Elemente von H oft der Fall ist, kann Rechenaufwand eingespart werden. Da ca. 90% der Matrixelemente gleich null sind, wird auch nicht mehr Speicherplatz benützt als bei der Speicherung der komplexen Matrix.

Je nach Verfahren werden die Matrixelemente durch Multiplikation der Werte für $m_s = S$ mit den Koeffizienten nach (3.18) und (3.19) ausgerechnet und, mit ihren Indices in der endgültigen Matrix versehen, auf Massenspeicher geschrieben.

Die vier Verfahren, die schon in Abschnitt 2 diskutiert wurden, sollen wie folgt bezeichnet werden

A keine Spin-Kopplung störender Zustände untereinader, nur diagonale Matrixelemente der elektrostatischen Wechselwirkung

B wie A, alle H_{es} -Matrixelemente

C alle Spin-Kopplungen, nur diagonale H_{es} -Matrixelemente

D alle Spin-Kopplungen,alle H_{es} -Matrixelemente

Im Fall A werden die im Selektionsschritt berechneten Matrixelemente verwendet und zusammen mit den Diagonalelementen der Coulombwechselwirkung eingesetzt. In Verfahren B werden zusätzlich alle nichtverschwindenden Matrixelemente von H_{es} eingesetzt. Für Fälle C und D werden anschließend die einkoppelnden Zustände paarweise auf die Möglichkeit einer Wechselwirkung untersucht und im positiven Fall die H_{es}-Matrix zwischen den SAF's dieser Zustände aufgebaut.

Eine weitere Unterscheidung ist durch unterschiedliche Werte in der Diagonalen für ψ_0 gegeben. Hier kann der Erwartungswert von ψ_0, der Eigenwert der MRD-CI-Wellenfunktion und auch die extrapolierte Energie eingesetzt werden. Die beiden letzteren Möglichkeiten sind dadurch gerechtfertigt, daß die Matrixelemente von H_{sp} relativ unempfindlich gegenüber der Qualität der Wellenfunktion sind. Die drei Möglichkeiten werden durch eine nachgestellte 0,1 oder 2 bezeichnet. Verfahren 0 und 1 unterscheiden sich nicht, wenn als ψ_0 die MRD-CI-Wellenfunktion verwendet wird.

2.2.3 Berechnung der Eigenwerte

Die Berechnung der Eigenwerte wird mittels eines Algorithmus von Davidson durchgeführt [65], der von Butscher und Kammer auf eine Form gebracht wurde, die es ermöglicht, beliebige Eigenwerte gemäß einer vorgegebenen Struktur des Eigenvektors zu bestimmen ("root homing procedure") [66]. Dieses Verfahren wird auch bei der Bestimmung der Eigenwerte der Hamiltonmatrix im MRD-CI verwendet. Das Programm wurde dem Matrixelementprogramm für Spin-Kopplungen angepaßt und kann Eigenwerte von reell symmetrischen Matrizen

z.Zt. bis zur Dimension 32760 berechnen.

Die Eigenwerte x_κ der Hamiltonmatrix werden im Programm in eine orthogonale Basis b_j entwickelt. In der M-ten Näherung ist

$$x_\kappa^{(M)} = \sum_{j=1}^{\ell} \alpha_{j\kappa}^{(M)} b_j^{(0)} + \sum_{j=\ell+1}^{M} \alpha_{j\kappa}^{(M)} b_j^{(k)} \qquad (4.8)$$

Die ersten ℓ Vektoren $b_j^{(0)}$ werden durch eine konventionelle Diagonalisierung eines Teils der Hamiltonmatrix berechnet. Diese Teilmatrix wird so ausgewählt, daß sie die Multiplettkomponenten von Ψ_0 sowie die wichtigsten koppelnden SAF's enthält. Diese werden aufgrund ihres ΔE aus (4.5) bzw. (4.6) ausgewählt. Außerdem wird dafür Sorge getragen, daß mindestens zwei SAF's jeder Symmetrie in die Vordiagonalisierung mit einbezogen werden, um unabhängig von der Größe der Kopplung alle Symmetrien im Raum nullter Ordnung vertreten zu haben.

Die restlichen Vektoren $b_j^{(k)}$ werden in M-ℓ Iterationen bestimmt [66]. Die Iteration wird so lange fortgesetzt, bis die Norm des Restvektors

$$q_{M+1}^{(k)} = \left(H' - \lambda_\kappa^{(M)} I\right) x_\kappa^{(M)} \qquad (4.9)$$

unterhalb eine vorgegebene Schranke fällt. Hier ist $\lambda_\kappa^{(M)}$ der in der M-ten Iteration bestimmte Eigenwert, $x_\kappa^{(M)}$ der zugehörige Eigenvektor.

5. Anwendungen des Programms

5.1 Berechnung von Dublettaufspaltungen

Für die praktische Anwendung des Programms wurden Moleküle ausgewählt, für die experimentelle Werte und ab-initio-Berechnungen anderer Autoren schon bekannt sind, um Vergleichsmöglichkeiten zu haben. Zunächst wurden $^2\Pi$-Zustände bei einer Gruppe von linearen Molekülen berechnet. Die verwendeten Basissätze und Bindungsabstände sind in Anhang A1 zusammengestellt. Die behandelten Moleküle sind H2S+, BO, CH, CO und NO.

Es ist erforderlich, daß beide Komponenten des $^2\Pi$-Zustandes (2B1 und 2B2 in C2v-Symmetrie) sowohl im SCF- als auch im CI-Verfahren völlig gleich behandelt werden, um sinnvolle Ergebnisse zu erhalten. Entsprechend ist eine Selektion für die entartete Komponente nicht möglich, da dies die Einführung einer nicht physikalischen Energieaufspaltung zur Folge hätte. Aus diesem Grund kann die Berechnung auch nur mit den Verfahren B1 und D1 (die im Falle nur eines wechselwirkenden Zustands identisch sind) durchgeführt werden, also unter Verwendung der nicht extrapolierten Energie E(T) und aller Matrixelemente der Elektronwechselwirkung.

Die beiden Komponenten des Dublettzustandes 2B1 sollen mit $|x,-1/2\rangle$ und $|x,+1/2\rangle$ bezeichnet werden, entsprechend der x-Orientierung der 2B1-Komponente des π-Orbitals im gewählten Koordinatensystem und den m_s-Werten bezüglich der z-Achse. Diese beiden Zustände sind die ersten beiden Basisvektoren für die Hamiltonmatrix.

Da die reelle Matrix H' die doppelte Dimension der komplexen Matrix H hat, tauchen sie nochmals auf als Basisfunktionen n+1 und n+2, wenn n die Dimension von H ist. Die Positionen 3 bis n sowie n+3 bis 2n werden von den Konfigurationen der 2B2-Komponente eingenommen. Mit den vollständig eingesetzten Matrixelementen von H_{es} wird dieser Zustand mit der gleichen Genauigkeit behandelt wie der 2B1-Anteil.

Die Wechselwirkung durch die Spin-Matrixelemente führt dann dazu, daß die physikalisch zu erwartenden Eigenvektoren

$$
\begin{aligned}
|\ 1,+1/2\rangle &:= \frac{-1}{\sqrt{2}}\ [\,|x,+1/2\rangle + i\,|y,+1/2\rangle\,] \\
|-1,+1/2\rangle &:= \frac{1}{\sqrt{2}}\ [\,|x,+1/2\rangle - i\,|y,+1/2\rangle\,] \\
|\ 1,-1/2\rangle &:= \frac{1}{\sqrt{2}}\ [\,|x,-1/2\rangle + i\,|y,-1/2\rangle\,] \\
|-1,-1/2\rangle &:= \frac{1}{\sqrt{2}}\ [\,|x,-1/2\rangle - i\,|y,-1/2\rangle\,]
\end{aligned}
\qquad (5.1)
$$

als Lösung der Säkulargleichung auftreten. Das Programm druckt etwa 0.707 (1) + 0.637 (n+3) als Eigenvektor aus, da der zweite Term sich auf eine einzelne Konfiguration bezieht und noch der Koeffizient für diese Konfiguration im CI für H_{es} berücksichtigt werden muß.

Die Entscheidung, ob es sich um einen regulären (Σ_r) oder um einen invertierten (Π_i) Zustand handelt, kann aufgrund der Struktur der Eigenvektoren getroffen werden. So liegt z.B. ein Π_i -Zustand vor, wenn $|\ 1,-1/2\rangle$ und $|-1,+1/2\rangle$ zum tiefsten Eigenwert gehören. Der in 1. Ordnung berechnete Wert ist in diesem Fall negativ.

Liegt das Molekül nicht in der z-Achse, ist die Wellen-

funktion nicht mehr Eigenfunktion zum S_z-Operator, sondern zum S_x- oder S_y-Operator. Da die Basisfunktionen für den Spin fest in z-Richtung quantisiert sind, treten als Eigentunktionen für S_x auf z.B.

$$|z,(+1/2)_x\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}}\,[\,|z,+1/2\rangle + |z,-1/2\rangle\,]$$
$$|z,(-1/2)_x\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}}\,[\,|z,+1/2\rangle - |z,-1/2\rangle\,] \qquad (5.2)$$

für S_y sind die Eigenfunktionen

$$|z,(+1/2)_y\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}}\,[\,-|z,+1/2\rangle + i\,|z,-1/2\rangle\,]$$
$$|z,(-1/2)_y\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}}\,[\,|z,+1/2\rangle + i\,|z,-1/2\rangle\,] \qquad (5.3)$$

Entsprechende Linearkombinationen entstehen als Eigenvektoren der Spin-Hamiltonmatrix, wenn die Molekülachse in x- oder y-Richtung gelegt wird.

Die Ergebnisse der Berechnungen an $^2\Pi$-Zuständen sind in Anhang A2 zusammengestellt. Sie sollen im folgenden zusammengefaßt werden.

> Die Dublettaufspaltung in 1.Ordnung, berechnet mit CI-Wellenfunktionen, unterscheidet sich nur unwesentlich von den Ergebnissen, die man erhält, wenn die Säkulargleichung für H' gelöst wird.

Das gilt auch dann, wenn alle anderen Molekülzustände mit in die Berechnung einbezogen werden, wie dies bei OH geschehen ist. Es ist darauf zurückzuführen, daß aufgrund der kleinen Kopplungskonstanten α die Beiträge der einzelnen Ordnungen der Störungstheorie von deutlich verschiedener Größenordnung sind. (siehe auch die Abschätzung in Abschnitt 2). Auch die Verfahren B1 und D1 unterscheiden sich nur unwesentlich, da der Beitrag anderer Zustände erst

in höherer als erster Ordnung einsetzt. Ein etwas größerer Unterschied ergibt sich bei H_2S^+. Auch hier ist jedoch der Einfluß des CI kleiner als der Einfluß des Basissatzes.

> Basissätze von Gaußfunktionen mit großen Exponenten, welche die Kernnähe besonders sorgfältig beschreiben, liefern zuverlässigere Ergebnisse.

Dies geht aus den Rechnungen an CH und NO hervor und liegt daran, daß der Spin-Bahn-Operatoren wegen des $1/r^3$-Terms die Kernnähe stark gewichtet. Eine weitere Funktion als Polarisationsfunktion wirkt sich stabilisierend aus (NO), was darauf hindeutet, daß der Beitrag der Bindung bzw. der Mehrzentrenintegrale auf wenige cm^{-1} abgeschätzt werden kann. Das deckt sich mit den Beobachtungen von Trivedi und Richards [39]. Der Fehler der Berechnung liegt bei den besten verwendeten Basissätzen bei etwa 2-3%.

> Die Aufspaltung 1.Ordnung, berechnet mit Einkonfigurations-Funktionen, stellt eine gute Näherung dar.

Das gilt natürlich nur, wenn der Zustand in guter Näherung durch eine Konfiguration beschreibbar ist. Die Ergebnisse stimmen gut überein (1-14%) mit den SCF-Berechnungen 1.Ordnung in [39], bis auf den Wert des $C^2\Pi$ -Zustandes von CO^+, für den allerdings kein experimenteller Wert bekannt ist.

Das Matrixelement von H_{sp} - und damit die Aufspaltung - ist relativ unempfindlich gegenüber der Güte der verwendeten MRD-CI-Wellenfunktion. Die Rechnungen, die als Ausgangspunkt verwendet wurden, sind mit nur einer Hauptkonfiguration gemacht worden. Ihre Qualität ist daher im Normalfall für die Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkung nicht ausreichend. Betrachtet man jedoch die Veränderung der Matrixelemente von H_{sp} bei Variation der Selektionsschwelle des MRD-CI (z.B OH,CO^+) sowie die Größe des

Matrixelementes zwischen Einkonfigurationsfunktionen, kann man sehen, daß die Unterschiede klein sind.

Im Fall von CO+ wurden zwei verschiedenen MO-Basissätze für die MRD-CI-Rechnung benützt. Die Aufspaltungen unterscheiden sich wenig, eine Aussage zugunsten eines bestimmten Basissatzes kann daher nicht gemacht werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß bereits mit CI-Wellenfunktionen mittlerer Länge in Störungstheorie 1. Ordnung die Dublettaufspaltung von Π-Zuständen sehr zuverlässig berechnet werden kann.

5.2 Nullfeldaufspaltung des Grundzustandes von CH2

Die Nullfeldaufspaltung von Triplettzuständen setzt sich zusammen aus Beiträgen der Spin-Dipolkopplung und der Spin-Bahn-Wechselwirkung. Es wird nur der Einfluß der letzteren betrachtet. Die Ergebnisse können mit den Rechnungen von Langhoff [47] verglichen werden.

Der dreifach entartete Zustand 3B1 spaltet bei der betrachteten Geometrie unter dem Einfluß von H_{SP} in drei Zustände auf, deren Wellenfunktionen Eigenfunktionen der Symmetrieoperatoren von C2v sind. Die Energieniveaus sollen daher mit T_x, T_y und T_z bezeichnet werden. Charakteristische Größen für die Nullfeldaufspaltung sind die Parameter D und E,

$$E = 1/2 \; | \, T_x - T_y \, |$$

$$D = 1/2 \; | \, T_x + T_y \, | - T_z \qquad (5.4)$$

Je nach Lage der Koordinatenachsen sind hier x,y und z zu vertauschen.

Da die Aufspaltung wesentlich von dem tiefliegenden 1A1-Zustand beeinflußt wird, ist dieser zuerst untersucht worden. Er wurde auf zwei verschiedene Arten berechnet, die beide in der Qualität unterhalb des gewöhnlichen Standards der MRD-CI-Rechnungen liegen; für die erste wurde nur eine Hauptkonfiguration verwendet. Die CI-Wellenfunktion beschreibt den tiefliegenden Zustand nicht sehr gut, da die Anregung $3a_1^2$ -> $1b_1^2$ nicht berücksichtigt wurde. Dies zeigt sich auch im Unterschied der Matrixelemente von H_{SO} mit dem Grundzustand 3B1 (13.3126 cm^{-1} im Vergleich zu 10.3862 cm^{-1} bei Rechnung 2). Es sollte jedoch untersucht werden, ob der Einfluß des gesamten Raumes in beiden Fällen etwa gleich ist. Die berechneten Energieerniedrigungen unter Einbeziehung der gesamten Wellenfunktion sind -0.02484 cm^{-1} bzw. -0.02658 cm^{-1}, sie unterscheiden sich also um etwa 7%. Dies ist angesichts der schlechten Qualität der ersten Wellenfunktion ein befriedigendes Ergebnis, so daß die Regel, den tiefsten Zustand gut zu berechnen und den Einfluß des gesamten Raumes für die Spin-Kopplung zu betrachten, als sinnvoll angesehen werden kann.

Die Untersuchung der verschiedenen Parameter des Verfahrens wurde anschließend mit der Wellenfunktion mit zwei Hauptkonfigurationen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Anhang A3 zusammengestellt.

Die Abhängigkeit der berechneten Werte von der Güte der verwendeten Wellenfunktion ist für niedrigliegende Zustände sehr groß. Dies ist verständlich, wenn man nämlich Störungstheorie 2. Ordnung verwendet, hängen die Werte stark vom Energienenner ab. Für eine zuverlässige Bestimmung der elektrostatischen Wechselwirkung ist aber eine gute Wellenfunktion für beide Zustände erforderlich.

Daher ist es nicht empfehlenswert, die Wellenfunktion

für den Grundzustand zu verkürzen, da die Energie des Grundzustands dann zu schlecht berechnet wird (Tabelle A3.2). Auch die Einsetzung der extrapolierten Energie EX oder des Eigenwerts der Säkulargleichung E(T) entsprechend Verfahren B2 bzw. B1 bringt keine Abhilfe. Obwohl das Matrixelement des tiefsten 1A1-Zustandes mit einer verkürzten Wellenfunktion, die noch 99.5% Überlappung mit der ursprünglichen hat, sich nur wenig ändert (10.3862 cm^{-1} im Vergleich zu 10.5298 cm^{-1}), sind die Aufspaltungen nach Selektion wichtiger 1A1-Konfigurationen stark verschieden. Es bleibt zu untersuchen, ob dies sich ändert, wenn die Energie E(T) oder EX für die Auswahl der Konfigurationen zugrundegelegt wird.

Auch der Einfluß von Konfigurationen, die in der MRD-CI-Wellenfunktion stark vertreten sind, aber nicht mittels H_{sp} wechselwirken, ist beträchtlich.

> Es wird daher empfohlen, alle die Konfigurationen zu selektieren, deren Koeffizient größer als 0.01 in der CI-Entwicklung ist.

Dieser Wert ergibt sich aufgrund einer Variation des Parameters COEF (Tabelle A3.2,Teil 3), die zeigt, daß bei kleineren Werten eine Selektion nach der Energieerniedrigung von H_{sp} vorteilhafter ist, bei größeren Werten dagegen keine Konfigurationen zusätzlich ausgewählt werden.

In Tabelle A3.2 sind auch die Ergebnisse für unterschiedliche Diagonalenergien bei γ_0 zusammengestellt. Vernachlässigung der Matrixelemente von H_{es} führt zu Werten, die zu niedrig sind (A0,A1,A2). Dieses Verfahren kann also zumindest für CI-Funktionen mittlerer Länge nicht angewendet werden. Wird γ_0 verkürzt, führt es zu falschen Ergebnissen, wenn man den Erwartungswert E_{00} (s. 4.5) als Diagonalenergie verwendet. Er stimmt offensichtlich mit der

Energie des Grundzustands zu schlecht überein. Die Aufspaltungen werden daher systematisch zu groß (Verfahren B0).

Im Hinblick auf die Verhältnisse bei den Dublettzuständen, die nur die Verwendung des Eigenwerts der Säkulargleichung E(T) zulassen, wird empfohlen, Verfahren B1 bzw. D1 anzuwenden. Diese Verfahren sind dann konsistent im Falle einer nicht verkürzten Wellenfunktion Ψ_0.

Für alle mischenden Zustände wurde die Abhängigkeit der Energieerniedrigung von der Selektionsschwelle mit Verfahren B1 und B2 untersucht. Es zeigt sich, daß bei höherliegenden Zuständen die Wahl der Schwelle recht unkritisch ist; sie sollte so gewählt werden, daß etwa hundert Konfigurationen von jeder Symmetrie in die Rechnung miteinbezogen werden. Für den niedrigliegenden 1A1-Zustand ist jedoch eine niedrigere Schwelle für die Auswahl erforderlich.

Die errechneten Werte für die Parameter D und E unter Verwendung verschiedener Verfahren sind schließlich in Tabelle A3.7 zu finden. Sie vergleichen sich recht gut mit den Werten von Langhoff, wenn eine ausreichende Selektionsschwelle verwendet wird. Die einzelnen Beiträge der Zustände sind jedoch alle größer, was auf den Einfluß des gesamten Raumes jeder Symmetrie zurückzuführen ist.

Das vorgeschlagene Verfahren bietet die Möglichkeit, die Einflüsse des Elektronenspins für eine große Zahl von Spinzuständen in übersichtlicher Weise zuverlässig zu berechnen. Es bleibt zu untersuchen, ob das Verfahren auch für Moleküle angewendet werden kann, die aus Atomen höherer Ordnungszahlen bestehen und wie die Aufspaltung von Zuständen höhere Multiplizität beeinflußt wird.

A1. Einzelheiten der MRD-CI-Rechnungen

In diesem Anhang sind die Einzelheiten der MRD-CI-Rechnungen festgehalten, die als Grundlage dienten, die Spin-Bahn-Kopplung zu berechnen. Alle Angaben sind, soweit nicht anders bezeichnet, in atomaren Einheiten. Alle Molekülorbitale wurden in die CI-Rechnung einbezogen, d.h. es wurde kein nichtwechselwirkender "core" angenommen. Wenn nicht anders angegeben, wurden die kanonischen SCF-MO's des Zustands, dessen Spin-Aufspaltung berechnet werden sollte, als Basis für die CI-Rechnung benützt. Räumlich entartete Zustände werden in der SCF-Rechnung in der entarteten Punktgruppe betrachtet, die CI-Rechnung wird jedoch für jede Komponente gesondert durchgeführt. (Für $^2\Pi$-Zustände in C2v-Symmetrie wurde z.B. die 2B1- und die 2B2-Komponente gesondert ausgerechnet). Es werden folgende Abkürzungen benutzt:

(n) hinter dem Molekülnamen: Nummer der Rechnung

nMmR Bei der Rechnung wurden n Hauptkonfigurationen verwendet, bezüglich derer Doppelanregungen erzeugt wurden. Es wurden ferner alle Einfachanregungen bezüglich der ersten Hauptkonfiguration in die Berechung einbezogen. Es wurde dann nach den m tiefsten Wurzeln der mit diesen Hauptkonfigurationen aufgestellten Säkulargleichung selektiert.

T Selektionsschwelle in Mikrohartree

SAF Anzahl der symmetrieadaptierten Funktionen in der entgültigen Säkulargleichung

E(T) nicht extrapolierte CI-Energie

EX extrapolierte CI-Energie

Wellenfunktionen, deren CI-Entwicklung Konfigurationen mit einem Koeffizenten > 0.1 enthält, die nicht als Hauptkonfigurationen angegeben wurden, sind mit einem Stern gekennzeichnet.

Es wurden zwei Standardbasissätze von Gauß'schen lobe-Funktionen verwendet. Der erste (I) ist ein Basissatz (9s,5p) kontrahiert zu [4s,2p], mit Exponenten nach [67] und Kontraktionskoeffizienten nach [68]. Der lobe-Abstand wurde mit

$$D = 0.03 / \sqrt{\zeta} \qquad \text{(A1.1)}$$

bestimmt [69]. Ferner wurde ein Basissatz verwendet, der aus Huzinagas (10s,6p) Basissatz durch Kontraktion zu

[4s,2p] hervorgeht. Es wurden dabei die Koeffizienten von Huzinaga [67] und ein Kontraktionsschema von Langhoff [45,70] verwendet. Auch für diese Basis wurden die lobe-Abstände nach [69] berechnet. Diese Basis soll mit (II) bezeichnet werden.

Die Kontraktionen sind so beschaffen, daß für die ersten beiden Kontraktionen die jeweils 4 größten Exponenten mit den Koeffizienten für 1s-Orbitale zusammengezogen werden. Die Funktion mit dem kleinsten Exponenten ist frei, die Funktion mit dem zweitkleinsten Exponenten wird mit den 4 nächstgrößeren mittels der Koeffizienten für 2s-Orbitale zusammengezogen. Für die s-Funktionen am Sauerstoff ergibt sich so z.B.

Exponent	Kontraktion	Kontraktionskoeffizient
2.07658	s1	0.05441517
6.63901	s1	0.36852964
17.8966	s1	0.42385276
51.1637	s1	0.21808841
160.920	s2	0.07283828
585.663	s2	0.01801262
2660.12	s2	0.00333318
18045.3	s2	0.00041594
0.255760	s3	1.0
0.776300	s4	0.60849242
2.07658	s4	0.09513623
6.63901	s4	-0.18363766
17.8966	s4	-0.12924157
51.1637	s4	-0.05525958

Für Wasserstoff wurden folgende Basissätze gewählt:

Basissatz H(I)		
2.2956	s1	1.0
0.6517	s1	2.47509
64.78692	s1	0.03154
9.91954	s1	0.22826
0.20594	s2	1.0

Basissatz H(II)

0.052542	s1	-0.030571
0.123655	s1	0.124144
0.315278	s2	1.0
0.886632	s3	0.146572
2.765179	s3	0.037066
9.891184	s3	0.012093
43.930240	s3	0.001976
293.5708	s3	0.000283

Basissatz H(III)

wie H(I), jedoch zusätzlich eine p-Funktion mit Exponent 0.735824, lobe-Abstand 0.034973

Basissatz für Schwefel nach Veillard [71]

Polarisationsfunktionen:

Basissatz P(I)

1p-orbital in der Mitte der Bindung mit Exponent 1.0, für die x- und y-Komponente wurde ein lobe-Abstand von 0.03 gewählt; für die entsprechende Funktion in der Bindungsachse wurde der halbe Bindungsabstand als lobe-Abstand genommen. Polarisationsfunktionen dieser Art wurden auch von Langhoff benützt [45].

A1.1 CH2

Geometrie und Basissatz (14 kontrahierte Funktionen)

C(I)	0.0	0.0	0.0
H(I)	1.9144	0.0	0.79103
H(I)	-1.9144	0.0	0.79103

SCF-Energie (3B1) -38.91112269
z.Vergl. -38.92641 [70]

CI-Ergebnisse (alle Rechnungen mit T=5)

	SAF		E(T)	EX	Bem.	
3B1	407	1M1R	-38.993652	-38.994033	(1)	
1B1	295	1M1R	-38.921384	-38.921632		
1A1	213	1M1R	-38.937025	-38.944142	(2)	*
1A1	345	2M2R	-38.940988	-38.941141	(3)	*
3A1	690	2M2R	-38.660755	-38.661083		*
1A2	300	1M1R	-38.671307	-38.671613		*
3A2	411	1M1R	-38.697261	-38.697672		*
1B2	262	1M1R	-38.637278	-38.637598		*
3B2	343	1M1R	-38.681622	-38.687788		

(1) exakter Wert bei Schranke 0 ist -38.993984
(2) eine wesentliche Anregung ($3a_1^2$ -> $1b_1^2$) fehlt im Hauptkonfigurationssatz
(3) mit ($3a_1^2$ -> $1b_1^2$) als Hauptkonfiguration

Anregungsenergien berechnet mit extrapolierten Energien

Zustand	E [eV]	Bem.	[47]
3B1	0.0	Grundzustand	-
1B1	1.97		-
1A1	1.55	(1)	1.32
1A1	1.43	(2)	-
3A1	9.06		
1A2	8.77		8.46
3A2	8.06		7.73
1B2	9.70		9.43
3B2	8.49		8.30

(1) Rechnung mit 1M1R
(2) Rechnung mit 2M2R

A1.2 H2S+, BO, NO, CH, CO+

	H2S+	BO	NO(1)	NO(2)
Basis	S H(III)	B(II) O(II) P(I)	N(I) O(I)	N(II) O(II)
AO's	28	23	20	20
R	2.56628	2.5556	2.1747	2.1747
SCF	-398.546663	-99.448849	-129.193976	-129.197321
CI	1M1R	1M1R	1M1R	1M1R
T	20	10	10	10
SAF	946	1015	965	1053
E(T)	-398.391908	-99.614640	-129.423464	-129.428900
EX	-398.399898	-99.617230	-129.425720	-129.431001
Zustand	$^2\Pi_u$	$A\,^2\Pi_r$	$X\,^2\Pi_r$	$X\,^2\Pi_r$

	NO(3)	CH(1)	CH(2)	CO(1)
Basis	N(II) O(II) P(I)	C(I) H(I)	C(II) H(II)	C(II) O(II) P(I)
AO's	23	12	12	23
R	2.1747	2.116	2.116	2.3501
SCF	-129.243930	-38.257466	-38.262509	-112.183864
CI	1M1R	1M1R	1M1R	1M1R
T	10	5	5	0.1
SAF	1531	219	251	2792
E(T)	-129.492345	-38.333096	-38.333591	-112.381777
EX	-129.496461	-38.333313	-38.334703	-112.381804
Zustand	$X\,^2\Pi_r$	$X\,^2\Pi_r$	$X\,^2\Pi_r$	$A\,^2\Pi_i$

Für die Rechnung CO(1) wurden π^3-MO's verwendet.

	CO(2)	CO(3)
Basis	wie CO(1)	wie CO(1)
SCF	-111.903405	-111.903405
CI	1M1R	1M1R
T	0.1	0.1
SAF	2778	2702
E(T)	-112.369286	-112.157854
EX	-112.369310	-112.157877
Zustand	$A\,^2\Pi_i$	$C\,^2\Pi_r$
MO's	$\pi^4\pi$	$\pi^4\pi$

A1.3 OH

Geometrie und Basissatz (13 kontrahierte Funktionen)

O(II)	0.0	0.0	0.0
H(II)	0.0	0.0	1.8342

SCF-Energie (π^3) -75.389362

CI-Ergebnisse (T=5,wenn nicht anders angegeben)

	SAF		E(T)	EX	Bem.
2B1	513	1M1R	-75.493852	-75.493853	T=0.1
2B2					
2B1	289	1M1R	-75.493573	-75.493842	
2B2					
4B1	340	1M1R	-75.070001	-75.070542	*
4B2					
4A2	431	1M1R	-75.188769	-75.189055	*
2A2	544	1M2R	-75.151807	-75.152131	*
2A1	480	2M2R	-75.088931	-75.089292	(1) *
4A1	574	2M2R	-75.164310	-75.188823	(1) *

Anregungsenergien berechnet mit extrapolierten Energien

Zustand	E [eV]	Bem.		[B1]
2B1/2B2	0.0	$^2\Pi_i$		
2A2	9.30	$^2\Sigma^-$		10.18
2A1	11.01	$^2\Sigma^+$	(1)	4.05,8.65,11.09 (2)
4A1	36.16		(1)	
4B2	11.52			
4A2	8.29			

(1) Für diese Zustände wurde die 2. und 3.Wurzel berechnet.
(2) Die drei tiefsten Zustände von $^2\Sigma^+$ sind angegeben

A2. Tabellen der berechneten Dublett-Aufspaltungen

Die Tabellen für die berechneten Dublett-Aufspaltungen sind wie folgt organisiert:

Name des Moleküls
Zustand

CI MRD-CI-Rechnung (siehe dazu Anhang A1)

DIM Dimension des MRD-CI in der Form "Anzahl Konfigurationen - Anzahl SAF's"

EX extrapolierte Energie für die MRD-CI-Rechnung (in atomaren Einheiten)

1SCF Dublettaufspaltung 1.Ordnung, berechnet mit nur einer Konfiguration (in cm^{-1})

1CI Dublettaufspaltung 1.Ordnung, berechnet mit der MRD-CI-Wellenfunktion (in cm^{-1})

DSO Dimension der gelösten Säkulargleichung

W1 Energie des ersten Multiplettpaares von (in cm^{-1}, relativ zur Energie des MRD-CI)

W2 Energie des zweiten Multiplettpaares

A Dublett-Aufspaltung, berechnet mit dem Spin-CI

EXP experimenteller Wert der Dublettaufspaltung A

VERGL Vergleich mit [39]. Der erste Wert wurde berechnet unter Vernachlässigung der Zweizentrenintegrale.

CI	DIM	EX	1SCF	1CI
BO	403-1015	-99.617230	---	-120.5254

BO

$A\,^2\Pi_r$

$1\text{-}5\sigma^2, 1\pi^3$

DSO	W1	W2	A
4064	-60.2869	60.2382	-120.5251

EXP für A		VERGL	
-122.26	[72]	-119.5	-119.6
-116.7	[39]		

CI	DIM	EX	1SCF	1CI
CH(1)	105-219	-38.333313	27.0157	25.4923
CH(2)	117-251	-38.334703	27.5838	26.6326

CH

$2\Pi_r$

$1\text{-}3\sigma^2, 1\pi^1$

DSO	W1	W2	A
880	-12.7476	12.7449	25.4925
1008	-13.3163	13.3123	26.6286

EXP für A		VERGL	
27.95	[72]	28.5	27.1

(1) Basis I
(2) Basis II

CI	DIM	EX	1SCF	1CI
CO+ (1)	943-2792	-112.381804	-118.9802	-120.6320
CO+ (2)	939-2778	-112.369310	-114.8440	-118.6523
CO+ (5)	561-1495	-112.381659	--	-120.7934
CO+ (6)	535-1427	-112.369229	--	-118.9711

CO^+
$A\,^2\Pi_i$
$1\text{-}5\sigma^2, 1\pi^3$

EXP für A		VERGL	
-117.5	[72]	-135.6	-134.4

CI	DIM	EX	1SCF	1CI
CO+ (3)	910-2702	-112.157877	80.4387	82.1681
CO+ (4)	500-1317	-112.157084	--	80.0764

CO^+
$C\,^2\Pi_r$
$1\text{-}4\sigma^2, 1\pi^4 2\pi^1$

EXP	VERGL	
--	143.7	138.1

(1) T=0.1 π^3 MO's
(2) T=0.1 $\pi^4\pi$ MO's
(3) T=0.1 $\pi^4\pi$ MO's
(4) T=5 $\pi^4\pi$ MO's
(5) T=5 π^3 MO's
(6) T=5 $\pi^4\pi$ MO's

CI	DIM	EX	1SCF	1CI
H2S+	349-946	-398.399898	---	-418.4243

H_2S^+

$^2\Pi_u$

$\ldots 2\pi_u^3$

DSO	W1	W2	A
3788	-212.2787	206.1898	-418.4685

EXP für A [73]

-432.52

(Abschätzung durch die Aufspaltung des Triplettzustandes von SH+)

CI	DIM	EX	1SCF	1CI
NO (1)	369-965	-129.425720	114.6638	117.584
NO (2)	393-1053	-129.431001	118.8712	124.969
NO (3)	554-1531	-129.496461	116.33	122.245

NO

$X^2\Pi_r$

$1-5\sigma^2 1\pi^4 2\pi^1$

DSO	W1	W2	A
3864	-58.8106	58.7747	117.585
4216	-62.5059	62.4640	124.969
6128	--	--	--

EXP für A	VERGL	
123.13 [72]	123.3	117.1
122.2 [39]		

(1) Basis I
(2) Basis II
(3) Basis II + Polarisationsfunktion

CI	DIM	EX	1SCF	1CI
OH (1)	195-513	-75.493853	-136.9153	-138.0444
OH (2)	128-289	-75.493843	-136.9153	-138.0543

OH

$X^2\Pi_i$

$1\text{-}3\sigma^2, 1\pi^3$

DSO	W1	W2	A
2056	-69.0484	68.9962	-138.0447
1160	-69.0534	69.0012	-138.0546

EXP für A	VERGL	
-139.21 [72]	136.6	136.6

Mischung weiterer Zustände (selektiert mit THRESH= 1.D-7) zu 2B1 (128-289)

Zustände:
2A1 (101-209), 4A1 (27-48), 4B2 (27-102), 4A2 (90-267), 2B2 (128-289), 2A2 (75-297)

Verfahren	DSO	W1	W2	A
B1	6520	-69.1758	68.8790	138.054
D1	6520	-69.1713	68.8654	138.036

(1) T=0.1
(2) T=5

A3. Tabellen der Rechnungen an CH2

verwendete Bezeichnungen:

WF0 Wellenfunktion nullter Ordnung (ψ_0)

WF1 Störwellenfunktion

Ü Überlappung mit der MRD-CI-Wellenfunktion

DIM Anzahl Konfigurationen und Anzahl SAF's

ME Absolutwert des MAtrixelements zwischen WF0 und WF1 in cm^{-1}

B1 Verfahren B1 (andere Verfahren entsprechend) Die Angaben des Eigenwertes der Hamiltonmatrix ist relativ zur MRD-CI-Funktion WF0 zu zu verstehen. Die Werte sind in Einheiten von $-10^{-5}cm^{-1}$ angegeben.

Tabelle A3.1

Spin-Bahn-Wechselwirkung zwischen 3B1 und 3A1

WF0: 3B1 (147-407)
WF1: 3A1 (312-690) ME: 3.8510

THRESH	DIM	B2	B1	COEF=0.01	B2	B1
1.E-7	47-97	369.5	369.7	97-275	372.0	372.2
1.E-11	249-585	376.1	376.4	252-598	376.2	376.4

WF0: 3B1 (21-77) Ü : 0.99
WF1: 3A1 (312-690) ME: 3.8510

THRESH	DIM	B2	B1	COEF=0.01	B2	B1
1.E-7	37-83	369.9	370.2	87-259	372.0	372.2
1.E-11	203-509	375.4	375.7	209-525	375.4	375.7

Tabelle A3.2

Spin-Bahn-Wechselwirkung zwischen 3B1 und 1A1

WF0: 3B1 (147-407)
WF1: 1A1 (260-345) ME: 10.3862

THRESH	DIM	B2	B1	COEF=0.01	B2	B1
1.E-7	101-140	2170	2176	133-184	2390	2398
1.E-8	176-241	2300	2307	197-268	2537	2547
1.E-9	199-274	2559	2547	207-284	2574	2585
1.E-10	230-311	2611	2621	232-313	2611	2622
1.E-11	251-334	2643	2654	253-337	2643	2654
0.0	260-345	2647	2658			

WF0: 3B1 (28-124) U : 0.995
WF1: 1A1 (260-345) ME: 10.5298

THRESH	DIM	B2	B1	COEF=0.01	B2	B1
1.E-8	132-185	2300	2307	155-222	2315	2323
1.E-9	161-29	2330	2338	179-256	2341	2349
1.E-10	194-274	2363	2371	197-278	2364	2372
1.E-11	210-292	2389	2397	213-296	2390	2398

WF0: 3B1 (21-77) U : 0.99
WF1: 1A1 (260-345) ME: 10.5601

THRESH	COEF	DIM	B2	B1	B0	A2	A1	A0
1.E-7	--	70-97	1976	1981	2601	1712	1716	2064
1.E-7	0.01	103-147	2041	2046	2750	1712	1716	2064
1.E-8	--	107-152	2160	2165	2993	1712	1716	2064
1.E-8	0.05	keine zusätzliche Selektion						
1.E-8	0.02	114-162	2198	--	--	--	--	--
1.E-8	0.01	132-189	2233	--	--	--	--	--
1.E-8	0.001	206-284	2385	--	--	--	--	--

THRESH	DIM	B2	B1	COEF=0.01	B2	B1
1.E-9	140-203	2213	2220	162-234	2285	--
1.E-10	173-250	2278	2286	182-260	2335	2343
1.E-11	188-267	2339	2346	191-271	2356	2364
1.E-12	197-278	2351	2359	200-282	2369	2377
1.E-13	202-283	2356	2364	205-287	2374	2382

Tabelle A3.3

Spin-Bahn-Wechselwirkung zwischen 3B1 und 1B2

WF0: 3B1 (147-407)
WF1: 1B2 (156-262) ME: 8.6451

THRESH	DIM	B2	B1	COEF=0.01	B2	B1
1.E-7	41-74	429.5	429.8	73-133	432.0	432.3
1.E-11	153-259	440.4	440.7	154-260	440.5	440.7
0.0	156-262	440.5	440.8			

WF0: 3B1 (21-77) Ü : 0.99
WF1: 1B2 (156-262) ME: 8.5232

THRESH	DIM	B2	B1	COEF=0.01	B2	B1
1.E-7	38-63	433.4	433.7	68-130	435.6	435.9
1.E-11	119-209	440.0	440.4	128-226	440.6	440.9
0.0	156-262	444.4	444.9			

Tabelle A3.4

Spin-Bahn-Wechselwirkung zwischen 3B1 und 3B2

WF0: 3B1 (147-407)
WF1: 3B2 (149-343) ME: 9.7574

THRESH	DIM	B2	B1	COEF=0.01	B2	B1
1.E-8	89-217	461.5	461.9		----	
1.E-10	136-324	468.9	469.2		----	
1.E-11	145-339	--	--	146-340	469.3	469.7
0.0	149-343	469.3	469.7			

WF0: 3B1 (21-77) Ü : 0.99
WF1: 3B2 (149-343) ME: 9.7389

THRESH	DIM	B2	B1	COEF=0.01	B2	B1
1.E-7	34-84	457.5	457.9	69-185	462.2	462.5
1.E-11	108-276	466.0	466.3	120-298	467.1	467.4
0.0	149-343	474.9	475.2			

Tabelle A3.5

Spin-Bahn-Wechselwirkung zwischen 3B1 und 1A2

WF0: 3B1 (147-407)
WF1: 1A2 (150-300) ME: 8.0801

THRESH	DIM	B2	B1	COEF=0.01	B2	B1
1.E-7	49-94	386.8	387.1	79-168	389.1	389.4
1.E-11	148-298	398.8	399.1	ebenso		
0.0	150-300	398.8	399.1			

WF0: 3B1 (21-77) U : 0.99
WF1: 1A2 (150-300) ME: 7.8749

THRESH	DIM	B2	B1	COEF=0.01	B2	B1
1.E-7	43-79	380.2	380.4	81-172	384.8	385.0
1.E-11	121-256	390.0	390.3	125-261	390.2	390.4
0.0	150-300	394.3	394.6			

Tabelle A3.6

Spin-Bahn-Wechselwirkung zwischen 3B1 und 3A2

WF0: 3B1 (147-407)
WF1: 3A2 (141-411) ME: 9.1261

THRESH	DIM	B2	B1	COEF=0.01	B2	B1
1.E-7	44-122	398.2	398.5	76-232	403.0	403.2
1.E-11	139-409	415.8	416.1	139-409	415.8	416.1
0.0	141-411	415.9	416.1			

WF0: 3B1 (21-77) U : 0.99
WF1: 3A2 (141-411) ME: 9.0659

THRESH	DIM	B2	B1	COEF=0.01	B2	B1
1.E-7	39-105	395.8	396.1	74-250	400.4	400.7
1.E-11	114-356	--	--	117-363	407.2	407.5
0.0	141-411	413.9	414.2			

Tabelle A3.7

Spin-Bahn-Wechselwirkung aller Zustände
Selektion mit THRESH=1.E-7
Angaben in cm^{-1}

WFO: 3B1 (147-407)

	B2	B1	A2	A1
x-level	-0.03022	-0.03029	-0.02484	-0.02488
y-level	-0.01210	-0.01210	-0.01154	-0.01154
z-level	-0.01197	-0.01198	-0.01145	-0.01146
D-Parameter	0.01819	0.01825	0.01335	0.01338
E-Parameter	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001

Spin-Bahn-Wechselwirkung aller Zustände
Selektion mit THRESH=1.E-7,COEF=0.01
Angaben in cm^{-1}

WFO: 3B1 (147-407)

	B2	B1	D2	D1
x-level	-0.0324988	-0.0325908	-0.0325018	-0.0325938
y-level	-0.0121858	-0.0121944	-0.0121862	-0.0121948
z-level	-0.0120703	-0.0120786	-0.0120704	-0.0120787
D-Parameter	0.0204	0.0205	0.0204	0.0205
E-Parameter	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001

	A2	A1	C2	C1
x-level	-0.02485	-0.02488	-0.02485	-0.02488
y-level	-0.01154	-0.01155	-0.01154	-0.01155
z-level	-0.01146	-0.01147	-0.01146	-0.01147
D-Parameter	0.0134	0.0134	0.0134	0.0134
E-Parameter	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001

Spin-Bahn-Wechselwirkung aller Zustände
Selektion mit THRESH=1.E-10,COEF=0.01
Angaben in cm^{-1}

WFO: 3B1 (147-407)

	B2	B1
X-Level	-0.03496	-0.03507
Y-Level	-0.01244	-0.01244
Z-Level	-0.01231	-0.01232
D-Parameter	0.023	0.023
E-Parameter	0.0001	0.0001

Von Langhoff [47] angegebene Matrixelemente
und Energiebeiträge
Angaben in cm^{-1}

Zustand	Matrixelement	x	y	z
1A1 (1)	8.031	-0.0122		
1A1 (2)	14.341	-0.0107		
3A2	9.268	-0.0014		-0.0014
1A2	5.700		-0.0010	
3B2	10.214	-0.0016	-0.0016	
1B2	6.291			-0.0010
		-------	-------	-------
		-0.0259	-0.0026	-0.0024

D-Parameter 0.023
E-Parameter 0.000

(1) tiefster Zustand
(2) zweiter Zustand von 1A1-Symmetrie

6. Literaturverzeichnis

[1] W.Pauli, Z.Physik 43 (1927) 601

[2] R.P. Feynman, Quantum Electrodynamics, W.A.Benjamin, N.Y (1962)

[3] G.Uhlenbeck,S.Goudsmith, Naturwiss. 13 (1925) 953, Nature 117 (1926) 264

[4] P.A.M.Dirac, Proc.Roy.Soc (London) A117 (1928) 610

[5] L.Foldy,S.A.Wouthuysen, Phys.Rev. 78 (1950) 29

[6] A.Messiah, Quantum Mechanics, J.Wiley & Sons, N.Y. (1962)

[7] C.M.Sommerfield, Phys.Rev. 107 (1957) 328

[8] H.A.Bethe,E.E.Salpeter, Quantum Mechanics of one- and two-electron Atoms, Springer-Verlag, Berlin,Göttingen,Heidelberg (1957)

[9] R.Glass,A.Hibbert, Comp.Phys.Commun. 16 (1978) 19

[10] W.Eissner,M.Jones,H.Nussbaumer, Comp.Phys.Commun. 8 (1974) 270

[11] C.Laughlin,G.A.Victor, Astrophys.J. 192 (1974) 551

[12] H.P.Muhletaler,H.Nussbaumer, Astron. and Astrophys. 48 (1976) 109

[13] C.Møller, Z.Physik 70 (1931) 786

[14] J.A.Gaunt, Proc.Roy.Soc. (London) A122 (1929) 513

[15] G.Breit, Phys.Rev. 34 (1929) 553

[16] H.Bethe,E.Fermi, Z.Physik 71 (1932) 296

[17] J.C.Slater, Quantum Theory of Atomic Stucture, Band II, McGraw-Hill,New York,Toronto,London (1960)

[18] J.B.Mann,W.R.Johnson, Phys.Rev A 4 (1971) 41

[19] G.Breit, Phys.Rev. 36 (1930) 383

[20] G.Breit, Phys.Rev. 39 (1932) 616

[21] G.E.Brown,D.G.Ravenhall,

Proc.Roy.Soc. (London) A208 (1951) 552

[22] W.Buchmüller, Phys.Rev. A18 (1978) 1784

[23] I.P.Grant, Proc.Roy.Soc. (London) A262 (1961) 555

[24] M.H.Mittleman, Phys.Rev A 4 (1971) 893

[25] M.Born,E.Oppenheimer Ann.Physik 84 (1927) 457

[26] R.J.Buenker,S.D.Peyerimhoff,
Theor.chim.Acta 35 (1974) 33

[27] S.F.Boys, Proc.Roy.Soc. (London) A200 (1950) 542

[28] S.T.Epstein
The Variation Method in Quantum Chemistry
Academic Press, New York,San Francisco,London (1974)

[29] C.C.J.Roothaan, Rev.Mod.Phys 32 (1960) 179

[30] E.A.Hylleraas, Z.Physik 48 (1928) 469

[31] S.D.Peyerimhoff, Gazz.chim.Ital 108 (1978) 411

[32] P.J.Bruna, Gazz.chim.Ital 108 (1978) 395
siehe auch Literaturangaben bei den letztgenannten
Autoren

[33] R.J.Buenker, Gazz.chim.Ital. 108 (1978) 245

[34] R.J.Buenker,S.D.Peyerimhoff,W.Butscher,
Mol.Phys. 35 (1978) 771

[35] R.J.Buenker,S.D.Peyerimhoff,
Theor.chim.Acta 39 (1975) 217

[36] T.E.H.Walker,W.G.Richards, Symp.Faraday.Soc 2 (1968) 64

[37] T.E.H.Walker,W.G.Richards, Phys.Rev. 177 (1969) 100

[38] T.E.H.Walker,W.G.Richards, J.chem.Phys 52 (1970) 1311

[39] H.P.Triverdi,W.G.Richards, J.chem.Phys 72 (1980) 3438

[40] F.D.Wayne,E.A.Colbourn, Mol.Phys. 34 (1977) 1141

[41] W.H.Moores,R.McWeeny,
Proc.Roy.Soc. (London) A332 (1973) 365

[42] O.Zamani-Khamiri,H.F.Hameka, J.chem.Phys 55 (1971) 2191

[43] R.H.Pritchard,M.L.Sink,J.D.Allen,C.W.Kern,
Chem.Phys.Lett. 17 (1972) 157

[44] R.H.Pritchard,C.F.Bender,C.W.Kern,
Chem.Phys.Lett. 5 (1970) 529

[45] S.R.Langhoff, J.chem.Phys. 61 (1974) 1708

[46] S.R.Langhoff,E.R.Davidson, J.chem.Phys. 64 (1976) 4699

[47] S.R.Langhoff, J.chem.Phys. 61 (1974) 3881

[48] W.R.Hall,H.F.Hameka J.chem.Phys 58 (1971) 226

[49] S.R.Langhoff,E.R.Davidson,C.W.Kern,
J.chem.Phys 63 (1975) 4800

[50] P.O.Löwdin, J.chem.Phys 19 (1951) 11

[51] P.O.Löwdin, Advan.chem.Phys 2 (1959) 207

[52] D.K.Faddejew,W.N.Faddejewa
Numerische Methoden der linearen Algebra
R.Oldenbourg, München,Wien (1964)

[53] J.Morris,J.W.Head, Aircraft Engrg. 14 (1942) 312
Phig.Mag. 35 (1944) 735

[54] J.Morris, Phil.Mag. 37 (1946) 106

[55] L.Brillouin, J.Phys.radium 3 (1932) 373

[56] E.Wigner, Math.naturw.Anz.ungar.Akad.Wiss 53 (1935) 477

[57] R.McWeeny, J.chem.Phys 42 (1965) 1717

[58] M.Weissbluth
Atoms and Molecules
Academic Press, New York,San Francisco,London (1978)

[59] M.Rutenberg,R.Bivins,N.Metropolis,J.R.Wooten
Tables of the 3-j-Symbols
The Technology Press,MIT,Cambridge,Massachusetts (1959)

[60] B.Heß
Matrixelemente zwischen Molekülwellenfunktionen
zur Berechnung von relativistischen Effekten
Diplomarbeit, Bonn (1977)

[61] G.Herzberg
Electronic Spectra and Electronic Structure of
polyatomic Molecules
van Nostrand Reinhold Company, New York,Cincinnati,
Toronto,London,Melbourne (1966)

[62] C.Marian
Berechnung von Spin-Spin- und Spin-Bahn-Wechselwirkungsintegralen über Atomfunktionen und deren Anwendung
Diplomarbeit, Bonn (1977)

[63] C.Marian

Dissertation, Bonn (1980) in Vorbereitung

[64] J.H.Wilkinson
The Algebraic Eigenvalue Problem
Clarendon Press, Oxford (1965)

[65] E.R.Davidson, J.Comp.Phys. 17 (1965) 87

[66] W.Butscher,E.Kammer, J.Comp.Phys. 20 (1976) 313

[67] S.Huzinaga, J.chem.Phys 42 (1965) 1293

[68] T.H.Dunning jr., J.chem.Phys 53 (1970) 2823

[69] S.Shih,R.J.Buenker,S.D.Peyerimhoff,B.Wirsam,
Theoret.Chim.Acta 18 (1970) 277

[70] S.R.Langhoff,E.R.Davidson,
Int.J.Quant.Chem. 7 (1973) 759

[71] A.Veillard, Theoret.Chim.Acta 12 (1968) 349

[72] K.P.Huber,G.Herzberg
Molecular Spectra and Molecular Structure
IV. Constants of Diatomic Molecules
van Nostrand Reinhold Company, N.Y. (1979)

[73] G.Duxbery,M.Horanis,J.Rostas,
Proc.Roy.Soc.(London) A331 (1972) 109

Diese Arbeit entstand am Lehrstuhl für theoretische Chemie der Universität Bonn.
Frau Prof.Dr.Peyerimhoff und Herrn Prof.Dr.Buenker danke ich für die Betreuung dieser Arbeit und ihre Anleitung und Förderung. Von großer Hilfe waren auch die Diskussionen mit den Mitgliedern unserer Gruppe, insbesondere mit Frau C.Marian und Herrn Dr.P.J.Bruna.
Auch Herrn Dr.P.Hafner danke ich für sein Interesse und klärende Diskussionen. Der Studienstiftung des deutschen Volkes bin ich für wissenschaftliche und finanzielle Förderung während meines gesamten Studiums zu Dank verpflichtet.
Die Rechnungen wurden am regionalen Hochschulrechenzentrum der Universität Bonn durchgeführt. Der Computersatz dieser Arbeit wurde mit Hilfe des Texteditors des RHRZ erstellt.

LEBENSLAUF

Mein Name ist Bernd Heß, ich wurde am 17.04.1954 in Selters geboren, meine Eltern sind Paul Heß und Dina Heß, geb. Berger. Am 11.04.1961 wurde ich in die Volksschule Mogendorf eingeschult, vom Frühjahr 1965 an besuchte ich die Martin-Butzer-Schule in Dierdorf, ein mathematisch-naturwissenschaftliches Gymnasium. Dort machte ich am 16.03.1972 mein Abitur. Am 09.04.1972 immatrikulierte ich mich an der TU Berlin für das Fach Chemie. Nach meinem Vordiplom am 25.02.1974 wechselte ich am 09.04.1975 zur Universität Bonn. Dort legte ich am 14.12.1977 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Seit Beginn meines Studiums wurde ich von der Studienstiftung des deutschen Volkes gefördert, die mir im Juli 1978 ein Doktorandenstipendium gewährte.